



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**



Facultad de Ciencias

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

Tesis Doctoral

Doctoranda:

Irene Iáñez Rodríguez

Directoras:

Fca. Mónica Calero de Hoces

M^a Ángeles Martín Lara

Programa de Doctorado en Química

Diciembre 2020

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Irene Iáñez Rodríguez
ISBN: 978-84-1306-778-0
URI: <http://hdl.handle.net/10481/66739>

A mis padres

**“Vive como si fueras a morir mañana. Aprende como si fueras
a vivir para siempre”**

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que me han ayudado y apoyado en esta etapa de mi vida.

En primer lugar, este trabajo no habría sido posible sin mis directoras de Tesis, Mónica Calero y M^a Ángeles Martín Lara. Me gustaría agradecer su eterna paciencia, apoyo, dedicación y su capacidad para orientarme en el camino. Gracias también al resto del Grupo de Investigación RNM-152, especialmente a Gabriel Blázquez, que siempre estuvo disponible para ayudarme en el laboratorio, Antonio Pérez que me mostró el apasionante mundo de los ajustes neuroborrosos y a Alicia Ronda, que siempre fue un ejemplo a seguir para mí.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, que me hizo sentir como en casa desde el primer momento.

A mis compañeros de despacho y laboratorio, que siempre hicieron más ameno y llevadero el camino. Las horas de trabajo volaban gracias a vosotros y habéis sido un apoyo incondicional en esta etapa.

A mis padres, que siempre me apoyan y animan en todos mis proyectos, que me dan el impulso que necesito para seguir y a los que les debo ser quien soy a día de hoy.

A mis abuelos, a los que se fueron y a los que aún siguen aquí.

A Mario, que para mí es un ejemplo de esfuerzo y superación. Por ser el que siempre está, en lo bueno y en lo malo.

Gracias a todos mis familiares y amigos, especialmente a los que siempre estáis ahí para alegrar mis días y compartir mis logros.

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Los trabajos descritos en la presente Tesis Doctoral se encuentran recogidos en las siguientes publicaciones internacionales incluidas en el JCR:

- **Iáñez-Rodríguez, I.**, Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Pérez, A., Calero, M., 2017. Effect of torrefaction conditions on greenhouse crop residue: Optimization of conditions to upgrade solid characteristics. *Bioresource Technology*, 244, 741-749.
- **Iáñez-Rodríguez, I.**, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G., Calero, M., 2020. Water washing for upgrading fuel properties of greenhouse crop residue from pepper. *Renewable Energy*, 145, 2121-2129.
- **Iáñez-Rodríguez, I.**, Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2020. Greenhouse crop residue and its derived biochar: Potential as adsorbent of cobalt from aqueous solutions. *Water (Switzerland)*, 12 (5), 1282.
- **Iáñez-Rodríguez, I.**, Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Calero, M. Effect of different pre-treatments and addition of plastic on the properties of bio-oil obtained by pyrolysis of greenhouse crop residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Aceptado.

Otros trabajos llevados a cabo durante el periodo doctoral se encuentran recogidos en las siguientes publicaciones internacionales incluidas en el JCR:

- Ronda, A., Pérez, A., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Blázquez, G., Calero, M., 2017. A novel methodology to characterize and to valorize a waste by a fractionation technology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 140-150.
- Martín-Lara, M.A., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Blázquez, G., Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., 2017. Kinetics of thermal decomposition of some biomasses in an inert environment. An investigation of the effect of lead loaded by biosorption. *Waste Management*, 70, 101-113.
- Calero, M., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., 2018. Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell. *Bioresource Technology*, 252, 100-109.

- Pérez, A., Blázquez, G., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Osegueda, O., Calero, M., 2018. Optimization of the sugar hydrothermal extraction process from olive cake using neuro-fuzzy models. *Bioresource Technology*, 268, 81-90.
- Fernández-González, R., Martín-Lara, M.A., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Calero, M., 2018. Removal of heavy metals from acid mining effluents by hydrolyzed olive cake. *Bioresource Technology*, 268, 169-175.
- Martín-Lara, M.A., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Luzón, G., 2019. Improving the internship experience in the master of chemical engineering at the university of Granada. *Education for Chemical Engineers.*, 26, 97-106.
- **Iáñez-Rodríguez, I.**, Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Osegueda, O., Calero, M., 2019. Thermal analysis of olive tree pruning and the by-products obtained by its gasification and pyrolysis: The effect of some heavy metals on their devolatilization behavior. *Journal of Energy Chemistry*, 32, 105-117.
- Blázquez, G., Pérez, A., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Martínez-García, C., Calero, M., 2019. Study of the kinetic parameters of thermal and oxidative degradation of various residual materials. *Biomass and Bioenergy*, 124, 13-24.
- Ronda, A., Della Zassa, M., Gianfelice, G., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Canu, P., 2019. Smouldering of different dry sewage sludges and residual reactivity of their intermediates. *Fuel*, 247, 148-159.
- Martín-Lara, M.A., Calero, M., Ronda, A., **Iáñez-Rodríguez, I.**, Escudero, C., 2020. Adsorptive behavior of an activated carbon for bisphenol A removal in single and binary (bisphenol A-heavy metal) solutions. *Water (Switzerland)*, 12 (8), 2150.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	31
ABSTRACT.....	37
JUSTIFICACIÓN.....	43
OBJETIVOS.....	49
- Objetivo general.....	49
- Objetivos específicos.....	49
0. INTRODUCCIÓN.....	53
0.1. Problemática ambiental de la generación de residuos.....	53
0.1.1. Gestión de residuos.....	53
0.1.2. Residuos y su tipología.....	57
0.1.3. Residuos agrícolas de origen vegetal procedentes de los cultivos de invernadero.....	60
0.1.3.1. Características generales de los residuos agrícolas de origen vegetal procedentes de los cultivos de invernadero.....	65
0.1.3.2. Modelo de gestión actual de los residuos agrícolas de origen vegetal procedentes de los cultivos de invernadero en Andalucía Oriental.....	67
0.2. ESTRATEGIAS DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS.....	74
0.2.1. Introducción al aprovechamiento de residuos.....	74
0.2.2. Vías de valorización.....	75
0.2.2.1. Procesos termoquímicos.....	77
0.2.2.2. Procesos bioquímicos.....	89
0.2.2.3. Otras vías de valorización.....	93
0.3. PRETRATAMIENTOS DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS MEJORADOS.....	96
0.3.1. Pretratamientos disponibles para la mejora de las propiedades combustibles.....	96
0.3.2. Torrefacción.....	97
0.3.3. Lavado del material.....	100
0.4. ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS MEDIANTE EL USO DE RESIDUOS AGRÍCOLAS.....	102
0.4.1. Introducción a la eliminación de metales de efluentes acuosos.....	102

0.4.1.1.	Definición de metal pesado	102
0.4.1.2.	Presencia de metales pesados en medios acuosos	103
0.4.1.3.	Caracterización del cobalto. Toxicidad y aplicaciones	104
0.4.1.4.	Tratamientos convencionales para la eliminación de metales pesados	107
0.4.2.	Biosorción como proceso para la eliminación de metales	111
0.4.2.1.	Materiales biosorbentes	113
0.4.3.	Materiales biomásicos impregnados con metales como catalizadores de procesos termoquímicos	117
0.5.	PIRÓLISIS RÁPIDA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS.....	119
0.5.1.	Proceso de pirólisis rápida para la producción de biocombustibles líquidos.....	119
0.5.2.	Principales factores que afectan al proceso de pirólisis rápida.....	120
0.5.3.	Estabilidad del aceite de pirólisis.....	128
	BIBLIOGRAFÍA.....	129
1.	<i>CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTUDIO DEL PROCESO DE TORREFACCIÓN DEL RESIDUO.....</i>	<i>157</i>
1.1.	Introducción.....	157
1.2.	Materiales y métodos.....	159
1.2.1.	Caracterización del residuo	160
1.2.1.1.	Análisis granulométrico.....	160
1.2.1.2.	Poder calorífico superior.....	161
1.2.1.3.	Análisis elemental	162
1.2.1.4.	Análisis próximo	163
1.2.1.5.	Microscopía electrónica de barrido.....	164
1.2.1.6.	Densidad aparente	165
1.2.1.7.	Análisis infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).....	165
1.2.1.8.	Termogravimetría	166
1.2.2.	Análisis estadístico mediante el modelo neuroborroso (ANFIS) del efecto de la torrefacción sobre el GCR.....	166
1.3.	Discusión de resultados.....	168
1.3.1.	Análisis granulométrico	168
1.3.2.	Poder calorífico y rendimiento energético basado en la materia combustible	169
1.3.3.	Análisis elemental	172

1.3.4.	Análisis próximo	174
1.3.5.	Efecto de la torrefacción en la morfología.....	176
1.3.6.	Densidad aparente	177
1.3.7.	Análisis infrarrojo (FT-IR).....	178
1.3.8.	Análisis termogravimétrico	182
1.3.9.	Optimización de las condiciones de torrefacción.....	186
1.3.10.	Efecto del plástico en el proceso de torrefacción.....	189
1.4.	Conclusiones	194
	BIBLIOGRAFÍA.....	195
2.	<i>ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO DE LAVADO DEL MATERIAL</i>	207
	<i>207</i>	
2.1.	Introducción.....	207
2.2.	Materiales y métodos.....	209
2.2.1.	Procedimiento de pretratamiento del material.....	209
2.2.2.	Procedimiento de preparación de las cenizas	210
2.2.3.	Caracterización del material lavado y nativo.....	210
2.2.4.	Caracterización de las cenizas del material lavado y nativo	210
2.3.	Discusión de resultados.....	213
2.3.1.	Caracterización del GCR nativo y lavado.....	213
2.3.1.1.	Análisis elemental, análisis próximo y poder calorífico superior del material nativo y lavado	213
2.3.1.2.	Análisis infrarrojo de las muestras nativa y lavadas	217
2.3.1.3.	Análisis termogravimétrico de las muestras nativa y lavada	219
2.3.2.	Caracterización de las cenizas del material nativo y lavado	223
2.3.2.1.	Composición de la ceniza	223
2.3.2.2.	Análisis termogravimétrico de las cenizas.....	228
2.3.2.3.	Calorimetría diferencial de barrido.....	229
2.4.	Conclusiones	231
	BIBLIOGRAFÍA.....	232
3.	<i>PREPARACIÓN Y USO DEL RESIDUO EN LA ELIMINACIÓN DE COBALTO DE EFLUENTES ACUOSOS.....</i>	243
3.1.	Introducción.....	243

3.2. Materiales y métodos.....	245
3.2.1. Caracterización del material.....	247
3.2.2. Biosorción en discontinuo.....	248
3.2.2.1. Estudio de la cinética del proceso.....	250
3.2.2.2. Estudio de equilibrio.....	251
3.2.3. Activación química del material.....	253
3.2.4. Biosorción en continuo.....	254
3.2.5. Optimización de las condiciones de operación en continuo mediante un modelo neuroborroso (ANFIS).....	259
3.2.6. Estudio del efecto de la impregnación de cobalto en la descomposición térmica del material.....	261
3.3. Discusión de resultados.....	262
3.3.1. Caracterización de los materiales.....	262
3.3.2. Biosorción en discontinuo.....	270
3.3.2.1. Estudio de la cinética del proceso.....	270
3.3.2.2. Modelos de ajuste cinéticos.....	273
3.3.2.3. Estudio de equilibrio.....	274
3.3.2.4. Modelos de ajuste de equilibrio.....	275
3.3.2.5. Activación química del material.....	277
3.3.3. Biosorción en continuo.....	278
3.3.4. Optimización de las condiciones de operación en continuo mediante un modelo neuroborroso (ANFIS).....	284
3.3.5. Estudio de la descomposición térmica del material impregnado con cobalto.....	292
3.4. Conclusiones.....	296
BIBLIOGRAFÍA.....	298
4. PRODUCCIÓN DE UN COMBUSTIBLE LÍQUIDO MEDIANTE PIRÓLISIS DEL RESIDUO.....	311
4.1. Introducción.....	311
4.2. Materiales y métodos.....	313
4.2.1. Materiales.....	313
4.2.2. Ensayos de pirólisis.....	314
4.2.3. Caracterización del aceite de pirólisis.....	315
4.2.3.1. pH, densidad y viscosidad.....	315

4.2.3.2.	Densidad API	315
4.2.3.3.	Curvas de destilación	315
4.2.3.4.	Índice de cetano	315
4.2.3.5.	Temperaturas de ebullición y punto de inflamabilidad	316
4.2.3.6.	Análisis elemental y contenido en agua.....	317
4.2.3.7.	Contenido de cenizas	317
4.2.3.8.	Poder calorífico.....	317
4.2.3.9.	Análisis termogravimétrico	317
4.2.3.10.	Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)	317
4.2.3.11.	Cromatografía acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)	318
4.3.	Resultados y Discusión.....	318
4.3.1.	Ensayos de pirólisis.....	318
4.3.2.	Caracterización del aceite de pirólisis.....	321
4.3.2.1.	pH, densidad y viscosidad.....	321
4.3.2.2.	Densidad API	326
4.3.2.3.	Curvas de destilación	327
4.3.2.4.	Índice de cetano	329
4.3.2.5.	Temperaturas de ebullición y punto de inflamación.....	331
4.3.2.6.	Análisis elemental y contenido en agua.....	332
4.3.2.7.	Contenido en cenizas	333
4.3.2.8.	Poder calorífico superior.....	334
4.3.2.9.	Análisis termogravimétrico	335
4.3.2.10.	Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)	338
4.3.2.11.	Cromatografía acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)	341
4.4.	Conclusiones	349
	BIBLIOGRAFÍA.....	351
	CONCLUSIONES GENERALES.....	361

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 0-1: Procesos termoquímicos más importantes.....	77
Tabla 0-2: Comparación entre el gas pobre y el gas de síntesis	85
Tabla 0-3: Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura y los productos obtenidos de interés en cada una de ellos ..	87
Tabla 0-4: Comparación de rendimientos (en % en masa) de las fracciones obtenidas en el proceso de pirólisis	89
Tabla 0-5: Rendimiento de producción de etanol a partir de distintas materias primas lignocelulósicas renovables.....	90
Tabla 0-6: Efecto de la torrefacción sobre distintos materiales biomásicos en distintas condiciones de operación.....	98
Tabla 0-7: Capacidades máximas de adsorción en mg/g de adsorbentes de bajo coste para la eliminación de cobalto	116
Tabla 1-1: Nomenclatura de las muestras torrefactadas	160
Tabla 1-2: Tamices normalizados A.S.T.M. utilizados en el análisis granulométrico de los residuos.	161
Tabla 1-3: Valores y niveles de los parámetros operacionales del modelo ANFIS.....	168
Tabla 1-4: Distribución de tamaños de partícula con respecto a la masa total para el residuo nativo.	169
Tabla 1-5: Datos de porcentaje volatilizado, cenizas y materia combustible. PCS, Relación de PCS y rendimiento energético basado en la materia combustible.....	170
Tabla 1-6: Análisis elemental de las muestras de residuo nativo y las muestras torrefactadas con un tiempo de residencia de 15 minutos y tres temperaturas distintas (200, 250 y 300 °C).....	173
Tabla 1-7: Análisis próximo de las muestras de residuo nativo y las muestras torrefactadas con un tiempo de residencia de 15 minutos y tres temperaturas distintas (200, 250 y 300 °C).....	175
Tabla 1-8: Datos de densidad real y aparente del residuo nativo y las muestras torrefactadas con un tiempo de residencia de 15 minutos y tres temperaturas distintas (200, 250 y 300 °C).....	178

Tabla 1-9: Posición de la vibración, en cm^{-1} , de los picos más representativos que se encuentran en el análisis infrarrojo de las muestras nativa y torrefactadas.....	179
Tabla 1-10: Resultados experimentales de rendimiento energético y datos obtenidos mediante el ajuste con el modelo ANFIS.....	188
Tabla 1-11: Análisis próximo y elemental, poder calorífico superior y pérdida de masa sufrida en el proceso de torrefacción por la fracción plástica y las mezclas de GCR con un 1% y un 5% de plástico.....	191
Tabla 2-1: Análisis elemental y próximo de las muestras GCR, GCR W40, GCR W60 y GCR W80	213
Tabla 2-2: Porcentaje de eliminación de ceniza, porcentaje de material tras el lavado, incremento en el poder calorífico y rendimiento energético del material tras el lavado..	215
Tabla 2-3: Longitud de onda e identificación de cada uno de los picos infrarrojos para las muestras GCR, GCR W40, GCR W60 y GCR W80.....	218
Tabla 2-4: Elementos traza presentes en las cenizas del GCR.....	221
Tabla 2-5: Contenido en cloro y óxidos metálicos en las cenizas de material nativo y lavado a 80 °C. Porcentajes de eliminación (-)/aumento (+) tras el lavado a 80 °C.....	224
Tabla 2-6: Índices calculados para predecir la probabilidad de generación de incrustaciones y deterioro en los equipos de combustión de los materiales GCR y GCR W80.....	225
Tabla 3-1: Dimensiones del horno tubular	246
Tabla 3-2: Condiciones experimentales del estudio cinético.....	250
Tabla 3-3: Condiciones experimentales del estudio de equilibrio.....	252
Tabla 3-4: Condiciones de operación de los distintos experimentos llevados a cabo en continuo.....	259
Tabla 3-5: Niveles, variables, constantes y reglas del modelo ANFIS.....	260
Tabla 3-6: Porcentaje de pérdida de masa y porcentaje de residuo tras el proceso de pirólisis a distintas temperaturas.....	263
Tabla 3-7: Análisis elemental de la muestra nativa y las muestras pirolizadas a distintas temperaturas.....	264

Tabla 3-8: Análisis próximo de la muestra nativa y las muestras pirolizadas a distintas temperaturas.....	264
Tabla 3-9: Propiedades superficiales de las muestras analizadas.	269
Tabla 3-10: Parámetros calculados por los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.	273
Tabla 3-11: Parámetros calculados por el modelo de Langmuir y Freundlich.	275
Tabla 3-12: Valores de capacidad de biosorción obtenidos por otros autores para distintos materiales biomásicos.	276
Tabla 3-13: Parámetros principales de las curvas de ruptura obtenidas en las distintas condiciones de operación.....	280
Tabla 3-14: Datos experimentales: valores de las variables de entrada (caudal, concentración y altura de lecho) y variables respuesta (porcentaje retenido y capacidad de biosorción).	284
Tabla 3-15: Constantes del modelo ANFIS para el ajuste de %R.....	285
Tabla 3-16: Parámetros del modelo ANFIS para el ajuste de %R.....	285
Tabla 3-17: Valores de porcentaje de metal retenido (%R) experimental, calculado y error relativo cometido por el modelo en el cálculo.....	286
Tabla 3-18: Constantes del modelo ANFIS para el ajuste de %R.....	286
Tabla 3-19: Parámetros del modelo ANFIS para el ajuste de %R.....	287
Tabla 3-20: Valores de capacidad de biosorción (q_e) experimental, calculado y error relativo cometido por el modelo en el cálculo.....	287
Tabla 4-1: Porcentaje de bio-aceite y residuo carbonoso (char) obtenidos tras los ensayos de pirólisis en distintas condiciones de operación empleando distintos tamaños de partícula.....	318
Tabla 4-2: Porcentaje de bio-aceite y residuo carbonoso (char) obtenidos tras los ensayos de pirólisis en distintas condiciones de operación empleando GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno.....	319
Tabla 4-3: pH, densidad y viscosidad de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	321

Tabla 4-4: Densidad API de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	326
Tabla 4-5: Clasificación de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones) en función del porcentaje de fracción obtenida a distintos rangos de temperatura de destilación.....	329
Tabla 4-6: Índice de cetano de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	330
Tabla 4-7: Temperatura de ebullición y de inflamación de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).	331
Tabla 4-8: Análisis elemental de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	332
Tabla 4-9: Contenido en cenizas de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	334
Tabla 4-10: Poder calorífico superior de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	335
Tabla 4-11: Tabla de picos característicos de los espectros FTIR de las muestras de bio-aceite obtenidas de los distintos sólidos analizados.....	339
Tabla 4-12: Identificación de los compuestos presentes en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de GCR mediante GC-MS.....	341
Tabla 4-13: Identificación de los compuestos presentes en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de GCR-W mediante GC-MS.....	343
Tabla 4-14: Identificación de los compuestos presentes en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de GCR-Co mediante GC-MS.....	344

Tabla 4-15: Identificación de los compuestos presentes en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de PP mediante GC-MS.....	345
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 0-1: Jerarquía en la gestión de residuos.....	56
Figura 0-2: Ejemplo de cultivo en invernadero. Imagen desde el interior (izquierda) y exterior (derecha)	61
Figura 0-3: Porcentaje de producción de distintos restos vegetales en una campaña media en la provincia de Almería	66
Figura 0-4: Báscula y oficinas de la planta de tratamiento de residuos vegetales.	68
Figura 0-5: Material en la era de maduración.....	69
Figura 0-6: Vareadora.....	70
Figura 0-7: Fase de afino.....	70
Figura 0-8: Clasificación general de los procesos de valorización energética de residuo....	76
Figura 0-9: Ruta de combustión de una partícula de biomasa.....	79
Figura 0-10: Factores determinantes en la elección del método de gasificación.....	83
Figura 0-11: Instalación típica de gasificación.	83
Figura 0-12: Esquema del proceso de gasificación y los distintos productos que se pueden obtener.....	84
Figura 0-13: Productos de la pirólisis.	86
Figura 0-14: Esquema proceso digestión anaerobia.....	91
Figura 0-15: Fases de la fermentación anaerobia.	93
Figura 0-16: Reacción de transesterificación.....	95
Figura 0-17: Esquema del proceso de biosorción.....	112
Figura 1-1: Aspecto del residuo biomásico a) GCR b) GCR200-15 c) GCR250-15 d) GCR300-15.....	160
Figura 1-2: Bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02.....	162
Figura 1-3: Espectrofotómetro de IR, modelo Spectrum-65 de Perkin-Elmer.....	165
Figura 1-4: Termobalanza Perkin-Elmer modelo STA 6000.	166
Figura 1-5: Rendimiento másico frente a poder calorífico de cada muestra.....	171

Figura 1-6: Diagrama de Van Krevelen para el material nativo y torrefactado a distintas temperaturas, carbón bituminoso y antracita.....	174
Figura 1-7: Imágenes obtenidas en el FE-SEM para las muestras estudiadas: (a) GCR (b) GCR 200-15, (c) GCR 250-15, (d) GCR 300-15. A la izquierda se muestran imágenes generales y a la derecha el detalle de las mismas.....	177
Figura 1-8: Espectro infrarrojo del material nativo y las muestras torrefactadas a 200, 250 y 300 °C.....	179
Figura 1-9: TG y DTG del material GCR nativo.....	183
Figura 1-10: Curvas termogravimétricas del material GCR nativo y torrefactado a 200, 250 y 300 °C (a) TG (b) DTG.	184
Figura 1-11: (a) Optimización de las condiciones de torrefacción por el método de “ganancia y pérdida”. Valores normalizados de poder calorífico superior (puntos rojos) y porcentaje de rendimiento másico (puntos azules) en función de la temperatura (b) Rendimiento energético en función de la temperatura y el tiempo calculados mediante el modelo ANFIS.	187
Figura 1-12: Espectro infrarrojo de la fracción plástica del residuo.....	190
Figura 1-13: Curvas termogravimétricas del plástico torrefactado, GCR torrefactado y mezcla con un 5% de plástico.....	193
Figura 2-1: Espectro infrarrojo de las muestras GCR, GCR W40, GCR W60 y GCR W80....	217
Figura 2-2: Curvas TG (a) y DTG (b) de los materiales GCR, GCR W40, GCR W60, GCR W80.	220
Figura 2-3: Índices de Hedman para el GCR y GCR W80. Relación molar de elementos en las cenizas.....	227
Figura 2-4: Curvas TG y DTG de A-GCR y A-W80.....	228
Figura 2-5: Curvas DSC de las muestras A-GCR y A-W80.....	230
Figura 3-1: Horno tubular Nabertherm R50/250/12.	246
Figura 3-2: Esquema del dispositivo experimental para los experimentos en discontinuo [Fuente: Ronda, 2016].	248
Figura 3-3: Espectrofotómetro de absorción atómica modelo AAnalyst 200 de Perkin-Elmer.	249

Figura 3-4: Relación de las concentraciones a la entrada y a la salida de la columna frente al tiempo [Fuente: Ronda, 2016].....	255
Figura 3-5: Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en continuo.....	258
Figura 3-6: Determinación del punto de carga cero.....	262
Figura 3-7: Espectro infrarrojo de la muestra nativa y las muestras pirolizadas a distintas temperaturas.....	267
Figura 3-8: Curvas cinéticas de la biosorción del cobalto en el residuo del invernadero nativo (GCR) a distintas concentraciones (25, 50, 100 y 200 mg/L).....	271
Figura 3-9: Curvas cinéticas de la biosorción del cobalto en el residuo del invernadero nativo (GCR) y pirolizado a distintas temperaturas (250, 350, 450, 550 °C) a una concentración de 25 mg/L.....	272
Figura 3-10: Curvas isothermas de biosorción del cobalto para el GCR nativo y el GCR pirolizado a distintas temperaturas (250, 350, 450 y 550 °C).....	274
Figura 3-11: Comparativa de la capacidad de biosorción (izquierda) y el porcentaje de metal retenido (derecha) de los materiales GCR nativo y GCR activado químicamente mediante distintos métodos empleando distintas concentraciones iniciales (25 y 100 mg/L).....	277
Figura 3-12: Isothermas de biosorción del material GCR nativo y del material M5.....	278
Figura 3-13: Curvas de ruptura en las distintas condiciones de operación.....	279
Figura 3-14: Efecto del caudal en la curva de ruptura.....	281
Figura 3-15: Efecto de la concentración inicial en la curva de ruptura.....	282
Figura 3-16: Efecto de la masa de biosorbente en la curva de ruptura.....	283
Figura 3-17: Gráficos de superficie de %R: (a)Concentración frente a altura de lecho fijando el caudal (b) Caudal frente a altura de lecho fijando la concentración (c) Concentración frente a caudal fijando la altura de lecho.....	289
Figura 3-18: Gráficos de superficie de q_e : (a)Concentración frente a altura de lecho fijando el caudal (b) Caudal frente a altura de lecho fijando la concentración (c) Concentración frente a caudal fijando la altura de lecho.....	291
Figura 3-19: Curvas termogravimétricas del GCR, GCR lavado y del GCR impregnado con cobalto a distintas concentraciones.....	293

Figura 3-20: Derivada de las curvas termogravimétricas del GCR, GCR lavado y del GCR impregnado con cobalto a distintas concentraciones.	293
Figura 3-21: Espectro infrarrojo del material GCR lavado y el material impregnado con cobalto a distintas concentraciones.....	295
Figura 4-1: Variación de la viscosidad dinámica con la temperatura de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	322
Figura 4-2: Variación de la viscosidad dinámica del bio-aceite con la velocidad de cizalla para distintas temperaturas: a) GCR, b) GCR-W, c) GCR-Co, d) 90%GCR-10%PP, e) 80%GCR-20%PP, f) 70%GCR-30%PP.....	325
Figura 4-3: Curvas de destilación de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	328
Figura 4-4: Curvas termogravimétricas (TG) de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	336
Figura 4-5: Curvas de flujo calorífico (DSC) de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	337
Figura 4-6: Espectros FTIR de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).....	339



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

RESUMEN

RESUMEN

La generación de residuos es uno de los problemas ambientales más serios de las sociedades modernas debido, principalmente, a los hábitos de la sociedad actual cada vez más consumistas y menos sostenibles. Para dar respuesta en parte a este consumo elevado y exigente, la agricultura intensiva o agricultura en invernaderos ha permitido aumentar la producción de frutas y verduras y extender su cultivo a todas las épocas del año, permitiendo así cubrir la demanda de toda la sociedad. En contrapartida, la generación de residuos por parte de este tipo de cultivos es muy alta, por lo que una correcta gestión y un aprovechamiento de los mismos, se convierte en una prioridad para evitar el consumo de nuevas materias primas y el agotamiento de los recursos de nuestro planeta.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral se plantea con el fin de proponer distintas alternativas de valorización del residuo proveniente de la agricultura de invernadero, que es especialmente abundante en el área mediterránea de España. Para ello, la investigación se ha estructurado en cuatro capítulos, que se han centrado en los objetivos específicos de la Tesis Doctoral: caracterizar el residuo y estudiar sus propiedades para su empleo como combustible, estudiar la mejora en las propiedades del residuo mediante procesos de torrefacción y lavado, utilizar el residuo como biosorbente para la eliminación de cobalto presente en medios acuosos y sintetizar un combustible líquido mediante pirólisis del residuo y sus mezclas con plástico en distintas proporciones.

Para la caracterización físico-química del residuo nativo y torrefactado, se han determinado propiedades como granulometría, análisis elemental y próximo, análisis estructural, poder calorífico, densidad, análisis infrarrojo o análisis termogravimétrico. Por su parte, el pretratamiento de torrefacción, que es un proceso de pirólisis suave a baja temperatura, se ha realizado variando la temperatura entre 200 y 300 °C y el tiempo de residencia entre 15 min y 60 min. Los resultados mostraron que el residuo constituye un material biomásico con alto contenido en cenizas, lo que puede ser una desventaja desde el punto de vista de su valorización. Así mismo, las propiedades del material mejoran con el proceso de torrefacción a tiempos de residencia cortos y temperaturas moderadas, siendo las mejores condiciones para la torrefacción una temperatura de 263 °C y un tiempo de

residencia de 15 minutos, lo que también implica que los requerimientos energéticos del proceso sean menores.

Como se ha comentado anteriormente, al realizar la caracterización del material, se detectó que el contenido en elementos inorgánicos presente en el mismo era muy elevado, lo que es negativo desde el punto de vista de su aprovechamiento energético. Por ello, se investigó la posibilidad de llevar a cabo un lavado del material, que logre reducir el contenido en ceniza presente en el mismo. Para ello, se lavó el material con agua a distintas temperaturas (entre 40 y 80°C) y se determinaron las características de las cenizas obtenidas en cada caso. Los resultados mostraron que se consigue una reducción en el contenido inorgánico de hasta el 46% cuando el lavado se realiza a la temperatura de 80 °C. Los elementos inorgánicos más afectados por el proceso fueron el Fe, Na, Si y Cl, obteniendo un material con menos probabilidad de causar problemas operacionales en la combustión como la generación de escorias, ensuciamiento, corrosión, deterioro prematuro de los equipos o emisión de partículas finas.

Una de las alternativas de valorización planteadas para el residuo, fue su uso como biosorbente para la retención de cobalto presente en disoluciones acuosas. Además, se estudió el efecto de un tratamiento térmico de pirólisis a distintas temperaturas (entre 250 y 550 °C) sobre la capacidad adsorbente del material. En primer lugar, se realizaron ensayos en discontinuo, que permitieron determinar el comportamiento del material como biosorbente, para posteriormente realizar ensayos de biosorción en continuo, utilizando una columna de relleno, analizando las distintas variables del proceso como caudal de entrada, concentración inicial de cobalto en la disolución y altura relleno. El material biomásico ha demostrado tener capacidad para la retención de metales pesados como cobalto, presentes en disoluciones acuosas. Adicionalmente, el proceso de pirólisis mostró ser beneficioso para activar la capacidad adsorbente del material. De acuerdo con el estudio del equilibrio del proceso, el material que presentó mejores resultados fue el tratado térmicamente a 450 °C, con un valor de capacidad máxima de adsorción de 30,98 mg/g frente a los 13,58 mg/g que se obtuvieron para el material nativo. Con respecto a los ensayos realizados en columna de relleno, los resultados mostraron que los mejores valores

de porcentaje de retención se obtienen con un caudal de alimentación de 4 mL/min, una concentración inicial de metal de 25 mg/L y una altura de relleno de 11,5 cm.

Otra de las alternativas de valorización del material biomásico planteada fue la obtención de un bio-aceite mediante pirólisis del mismo, para lo cual se investigó el efecto de distintos pretratamientos y de la adición de plástico en las propiedades del bio-aceite obtenido. Para ello, se realizaron ensayos de pirolisis a temperaturas entre 400 y 600°C, utilizando el material nativo, lavado con agua, saturado con cobalto y mezclas del material con plástico en distintas proporciones. El bio-aceite obtenido se caracterizó determinando sus principales propiedades como pH, viscosidad densidad, índice de cetano, análisis elemental y análisis mediante espectroscopía infrarroja y cromatografía. En general, el bio-aceite presenta un bajo contenido en cenizas y un pH ácido. Además, el bio-aceite obtenido a partir del material impregnado con cobalto mostró un mayor poder calorífico que el resto. En cuanto a su composición química, el ácido acético es el principal componente ácido que se encuentra en las muestras de bio-aceite obtenidas a partir de la biomasa lavada con agua e impregnada con cobalto. También se han encontrado otros compuestos como cetonas, fenoles o furanos. Las mezclas de plástico y biomasa producen una mejora en las propiedades del bio-aceite obtenido, observándose una disminución en el contenido de compuestos oxigenados y compuestos ácidos, favoreciéndose de este modo la presencia de compuestos no oxigenados.

Se puede concluir que, en esta investigación, se ha demostrado que el material residual proveniente del cultivo en invernadero puede ser valorizado para su empleo en distintas aplicaciones, como son su uso como biosorbente de metales pesados presentes en aguas residuales o la obtención de un bio-aceite que puede ser utilizado como combustible alternativo.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

ABSTRACT

ABSTRACT

The generation of waste is one of the most serious environmental problems of modern societies. It is mainly due to the increasing consumerism and less sustainable habits of today's society. Intensive agriculture arises in order to meet the needs of this highly demanding population. This type of agriculture, carried out in greenhouses, has increased the production of fruits and vegetables, extending their cultivation to all times of the year and thus, allowing to cover the demand of the whole society. In contrast, the generation of waste by this type of crop is very high. For that reason, the proper management and use these residues becomes a priority to avoid the consumption of new raw materials and the depletion of resources of our planet.

In this context, the present Doctoral Thesis was proposed with the aim of investigating different alternatives for the valorization of the residue coming from greenhouse agriculture, which is especially abundant in the Mediterranean area of Spain. For this purpose, the research has been structured in four chapters, which have been focused on the specific objectives of the Doctoral Thesis: to characterize the waste and to study its properties for its use as fuel, to study the improvement in the properties of the waste by means of torrefaction and washing processes, to use the waste as a biosorbent for the elimination of cobalt present in aqueous media and to synthesize a liquid fuel by means of pyrolysis of the waste and its mixtures with plastic in different proportions.

Properties such as granulometry, elemental and proximate analysis, structural analysis, calorific value, density, infrared analysis or thermogravimetric analysis have been determined for the physical-chemical characterization of the native and torrefied waste. On the other hand, the torrefaction pre-treatment, which is a soft pyrolysis process at low temperature, has been carried out varying the temperature between 200 and 300 °C and the residence time between 15 min and 60 min. The results showed that the residue is a biomass material with high ash content, which can be a disadvantage from the point of view of its valorization. Likewise, the properties of the material improved with the torrefaction process at short residence times and moderate temperatures. The best conditions for torrefaction showed to

be a temperature of 263 °C and a residence time of 15 minutes, which also implies that the energy requirements of the process were lower.

As aforementioned, when the characterization of the material was carried out, it was detected that the content of inorganic elements present in it was very high, which is negative from the point of view of its energy use. Therefore, it was investigated the possibility of carrying out a washing pretreatment of the material, with the aim of reducing the content of ash present in it. For this purpose, the material was washed with water at different temperatures (between 40 and 80°C) and the characteristics of the ashes obtained in each experiment were determined. The results showed that a reduction in the inorganic content of up to 46% was achieved when the washing was carried out at a temperature of 80 °C. The inorganic elements most affected by the process were Fe, Na, Si and Cl. The material obtained was less likely to cause operational problems in combustion such as the generation of slag, fouling, corrosion, premature deterioration of equipment or emission of fine particles.

One of the valorization alternatives proposed for the waste was its use as a biosorbent for the retention of cobalt present in aqueous solutions. Besides, the effect of a thermal treatment of pyrolysis at different temperatures (between 250 and 550 °C) on the adsorbent capacity of the material was studied. Firstly, discontinuous tests were carried out, which allowed determining the behavior of the material as biosorbent. Secondly, continuous biosorption tests using an adsorption column were carried out, analyzing the different variables of the process such as input flow, initial concentration of cobalt in solution and bed height. The biomass material has showed to have the capacity to retain heavy metals such as cobalt, present in aqueous solutions. Additionally, the pyrolysis process showed to be beneficial in activating the adsorbent capacity of the material. According to the equilibrium study of the process, the material which presented better results was the one thermally treated at 450 °C. It showed a value of maximum capacity of adsorption of 30.98 mg/g against 13.58 mg/g that was obtained for the native material. With regard to the tests carried out on the adsorption column, the results showed that the best retention percentage values were obtained with a feed flow of 4 mL/min, an initial metal concentration of 25 mg/L and a bed height of 11.5 cm.

Another alternative for the valorization of the biomass material was the obtaining of a bio-oil by means of pyrolysis. The effect of different pre-treatments and the addition of plastic on the properties of the obtained bio-oil was investigated. For this purpose, pyrolysis tests were carried out at temperatures between 400 and 600°C, using the native material, washed with water, saturated with cobalt and mixtures of the material with plastic in different proportions. The obtained bio-oil was characterized by determining its main properties such as pH, viscosity, density, cetane index, elemental analysis and analysis by means of infrared spectroscopy and chromatography. In general, the bio-oil has a low ash content and an acid pH. In addition, the bio-oil obtained from the cobalt-impregnated material showed a higher calorific value than the rest. With regard to its chemical composition, acetic acid is the main acidic component found in the bio-oil samples obtained from water-washed and cobalt-impregnated biomass. Other compounds such as ketones, phenols or furans have also been found. The mixtures of plastic and biomass produced an improvement in the properties of the bio-oil obtained. A decrease in the content of oxygenated compounds and acidic compounds was observed, thus favoring the presence of non-oxygenated compounds.

In conclusion, it has been demonstrated that the residual material from the greenhouse cultivation can be used for different applications, such as biosorption of heavy metals present in wastewater or the obtaining of a bio-oil that can be used as an alternative fuel.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

JUSTIFICACIÓN

JUSTIFICACIÓN

La generación de residuos es uno de los problemas ambientales más serios de las sociedades modernas. Esto se debe principalmente a que los hábitos de la población son cada vez más consumistas y menos sostenibles.

En este sentido, una correcta gestión de los residuos generados y un aprovechamiento de los mismos, se convierte en una prioridad para evitar el consumo de nuevas materias primas y el agotamiento de los recursos de nuestro planeta.

La agricultura intensiva o agricultura en invernaderos ha permitido aumentar la producción de frutas y verduras y extender su cultivo a todas las épocas del año, permitiendo así el abastecimiento de toda la población, que cada día es más elevado. En contrapartida, la generación de residuos por parte de este tipo de cultivos es muy alta, lo que plantea la necesidad de un sistema de gestión eficiente y sostenible de los mismos.

La presente Tesis Doctoral se plantea con el fin de proponer distintas alternativas de valorización para este tipo de residuos, que son especialmente abundantes en el área mediterránea de España.

Una posible alternativa podría ser su uso como combustible. Son muchos los materiales que ya se emplean en calderas de biomasa: leña, astillas, restos de poda de la vid, cáscara de frutos secos y huesos de aceituna entre otros. Se trata de un modo de generar energía renovable, que produce niveles muy bajos de contaminación y ayuda a disminuir la dependencia de los combustibles fósiles. Constituye además una alternativa de aprovechamiento de residuos con una alta eficiencia energética, que puede ayudar a reducir el gasto del hogar en calefacción y agua caliente.

Por otra parte, otro problema acuciante en las sociedades modernas es la contaminación de las aguas. Es de vital importancia el mantenimiento de la calidad del agua, ya que se trata de un recurso fundamental para la vida. La actividad industrial genera en muchos casos problemas de contaminación del agua. Concretamente, las industrias relacionadas con el recubrimiento metálico,

fabricación de textiles, refinado de fosfato y bauxita o fabricación de baterías generan emisiones a las aguas de metales pesados como el cromo, cadmio, cobre, mercurio, plomo, cinc o cobalto. Estos elementos tienen efectos adversos sobre la flora y fauna provocando la mortalidad de los peces, envenenamiento de ganado y bioacumulación en peces y moluscos. En este sentido, se han desarrollado numerosas tecnologías para el tratamiento de este tipo de aguas contaminantes, siendo una de esas tecnologías la biosorción, que emplea materiales biomásicos para la retención de los metales pesados. Se han probado numerosos materiales biosorbentes como la cáscara de almendra, el hueso de aceituna, algas, corteza de pino, etc. Los residuos provenientes del invernadero están compuestos principalmente por biomasa con características similares a los materiales citados. Por ello, en la presente Tesis Doctoral se propone investigar las propiedades de este material como posible biosorbente.

Como ya se ha indicado antes, la dependencia que tiene la sociedad actual de los combustibles fósiles, es un problema que está cada día requiriendo más atención. Es evidente la necesidad de investigar nuevos combustibles que sean renovables y que tengan características similares a los que se emplean hoy día. Por este motivo, la tercera alternativa de valorización propuesta para el material residual proveniente del invernadero es la síntesis de un combustible líquido mediante un proceso de pirólisis.

En este proceso de pirólisis para la síntesis de combustibles líquidos, algunos metales pesados han demostrado tener un efecto catalítico. El costo total de la producción de combustible mediante pirólisis se ve incrementado por el uso de metales nobles como catalizador para la eliminación completa de compuestos no deseados presentes en el aceite de pirólisis. En la última década, los estudios de investigación se han centrado en desarrollar catalizadores de bajo costo para producir aceite de pirólisis con propiedades similares a los combustibles fósiles. En este sentido, se ha propuesto el empleo de cobalto como posible catalizador para la mejora del rendimiento a líquido del proceso de pirólisis y la mejora de las propiedades del mismo. En este sentido, se produce una doble valorización del material ya que, en primer lugar, el residuo es utilizado como biosorbente de cobalto

para la descontaminación de aguas residuales y, a continuación, este biosorbente agotado e impregnado de cobalto es utilizado como materia prima en la síntesis de biocombustibles líquidos mediante pirólisis. De este modo, se lleva a cabo una valorización integral del residuo biomásico procedente de la agricultura en invernaderos.

La presente Tesis Doctoral surge, por tanto, de la necesidad de proponer estrategias que tengan como objetivo reducir el consumo de materiales vírgenes y la generación de materiales de desecho. Es decir, se centra en desarrollar alternativas que generen beneficios económicos, sociales y ambientales, promoviendo así la economía circular y el desarrollo sostenible.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

OBJETIVOS

OBJETIVOS

- Objetivo general

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es la búsqueda de nuevas alternativas de valorización de los residuos agrícolas provenientes de la agricultura intensiva bajo plástico (GCR del inglés "Greenhouse Crop Residue"), es decir, residuos de la agricultura en invernadero. Aunque, actualmente, una parte de estos residuos se emplea para la obtención de compost, sigue siendo un problema importante para aquellos lugares donde se desarrolla una gran actividad agrícola intensiva. En la presente Tesis Doctoral se proponen tres posibles vías de valorización: su uso como combustible sólido, como biosorbente para la eliminación de metales presentes en aguas residuales y como materia prima para la síntesis de combustibles líquidos. El empleo del residuo para estos fines es de especial interés desde el punto de vista económico y medioambiental, ya que se trata de un material con escaso valor económico y que se genera en grandes cantidades, especialmente en el área mediterránea de España.

- Objetivos específicos

Para lograr el objetivo general planteado en la presente Tesis Doctoral, se han definido los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar el residuo proveniente de la agricultura bajo plástico (GCR) y estudiar sus propiedades para su empleo como combustible, con el fin de determinar la posibilidad de su valorización energética.
2. Estudiar la mejora en las propiedades como combustible del GCR mediante un proceso de torrefacción realizado a distintas temperaturas y mediante un proceso de lavado con agua a distintas temperaturas.
3. Estudiar la capacidad biosorbente del GCR para la eliminación de cobalto presente en medios acuosos. Igualmente, determinar la capacidad de biosorción de cobalto del GCR tras someterlo a un proceso de pirólisis a diferentes temperaturas. Se ha seleccionado cobalto ya que este metal ha demostrado ser un elemento que actúa como catalizador en el proceso de obtención de biocombustibles mediante pirólisis a partir de materiales biomásicos.

4. Sintetizar un biocombustible líquido a partir del GCR mediante pirólisis. Comparar las propiedades del biocombustible obtenido a partir del GCR nativo y del GCR impregnado con cobalto. Dado que GCR suele venir acompañado de plástico (concretamente polipropileno) que se utiliza como sistema de sujeción durante el cultivo, se ha planteado sintetizar un biocombustible líquido a partir de mezclas de GCR y plástico en distintas proporciones.

El trabajo llevado a cabo en esta Tesis Doctoral se organiza en 4 capítulos. Cada uno de ellos responde a uno de los objetivos específicos anteriormente descritos.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

INTRODUCCIÓN

0. INTRODUCCIÓN

0.1. Problemática ambiental de la generación de residuos

0.1.1. Gestión de residuos

Antiguamente, la eliminación de los residuos generados por el hombre no planteaba un problema significativo, ya que la población era pequeña y la cantidad de terreno disponible para la asimilación de los residuos era suficientemente extenso. Sin embargo, la problemática de los residuos comienza con el desarrollo de la sociedad moderna en la que vivimos, principalmente en el aspecto referido a la cantidad de residuos que ésta genera, que resulta difícilmente asimilable por la naturaleza (Garrigues, 2003).

A finales del siglo XVIII cuando se inicia la Revolución Industrial, surgieron nuevas actividades industriales y se desarrolla extraordinariamente el comercio. Se produce entonces una auténtica explosión demográfica y económica que se manifiesta en el imparable desarrollo de la urbanización. En esta época se empiezan a arbitrar las primeras medidas para tratar técnicamente el incipiente problema de los residuos, que se generan ahora en tal ritmo que ya no pueden asimilarse por los ciclos naturales. Pero es a partir del siglo XX y especialmente de su segundo tercio, con la expansión de la economía basada en el consumo, la cultura del usar y tirar, y los extraordinarios avances técnicos experimentados, cuando el problema empieza a tomar proporciones críticas y a generar un gravísimo impacto en el medio ambiente (Los residuos urbanos y su problemática, 2020).

Este problema de la gestión de nuestros residuos existe y se agrava año tras año. Ante tal situación, resulta importante analizar los factores que han incrementado de manera tan alarmante el problema de los residuos. En general, pueden señalarse cuatro causas principales (MOPT, 1992):

1. El rápido crecimiento demográfico.
2. La concentración de la población en los centros urbanos.
3. La utilización de bienes materiales de rápido deterioro.

0. INTRODUCCIÓN

4. El uso cada vez más generalizado de envases sin retorno, fabricados con materiales no degradables.

La gestión incorrecta de los residuos sólidos genera entre otros, los siguientes problemas (FICYT, 1998):

- Los residuos abandonados producen una sensación de suciedad y deterioran el paisaje.
- Los depósitos incontrolados de residuos sólidos producen olores muy molestos cuando fermentan.
- Los residuos fermentables son fácilmente autoinflamables por lo que pueden provocar incendios, peligros para la circulación y para la seguridad de los bosques cercanos.

Un vertido de residuos realizado sin ningún tipo de control, presenta un grave riesgo de contaminación de las aguas tanto superficiales como subterráneas, con el consiguiente peligro para la salud si son utilizadas para el abastecimiento de agua potable a la población (Sauquillo, 1994). Además, los residuos orgánicos favorecen la existencia de gran cantidad de roedores e insectos que son agentes portadores de enfermedades y algunas contaminaciones bacterianas.

En general, la generación y gestión de los residuos constituye un problema ambiental grave de las sociedades modernas. El abandono o la gestión inadecuada de los residuos producen impactos notables en los medios receptores, y pueden provocar contaminación en el agua, en el suelo, en el aire, contribuir al cambio climático y afectar a los ecosistemas y a la salud humana. Sin embargo, cuando los residuos se gestionan de forma adecuada se convierten en recursos que contribuyen al ahorro de materias primas, a la conservación de los recursos naturales, del clima y al desarrollo sostenible (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014).

El modelo andaluz de gestión de residuos quedó establecido en la Ley 7/2007, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental, que fija como prioridad la minimización de la producción en origen y el fomento de la reutilización y el reciclado, frente a la eliminación en vertedero. Además, esta Ley determina el marco normativo y de actuación que ha hecho posible un posterior desarrollo reglamentario como la

publicación del Decreto 73/2012, de 20 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Residuos de Andalucía.

De conformidad con lo señalado en la legislación básica (Ley 22/2011, de 28 de julio), el Reglamento autonómico de residuos establece la siguiente jerarquía para las opciones de gestión de residuos, a efectos de determinar el orden de prioridades a aplicar en materia de prevención y gestión de residuos en el ámbito autonómico y local (Gestión de residuos, 2020):

- 1. Prevención:** Conjunto de medidas adoptadas en la fase de concepción y diseño, de producción, de distribución y de consumo de una sustancia, material o producto, para reducir:
 - La cantidad de residuo, incluso mediante la reutilización de los productos o el alargamiento de la vida útil de los productos.
 - Los impactos adversos en el medio ambiente y la salud humana de los residuos generados, incluyendo el ahorro en el uso de materiales o energía.
 - El contenido de sustancias nocivas en materiales o productos.
- 2. Preparación para la reutilización:** Es la operación de valorización que consiste en la comprobación, limpieza o reparación, mediante la cual productos o componentes de productos que se hayan convertido en residuos se preparan para que puedan reutilizarse sin ninguna transformación previa.
- 3. Reciclado:** Toda operación de valorización mediante la cual los residuos son transformados de nuevo en productos, materiales o sustancias, tanto si es con la finalidad original como con cualquier otra finalidad. Incluye la transformación del material orgánico, pero no la valorización energética ni la transformación en materiales que se vayan a utilizar como combustibles o para operaciones de relleno.
- 4. Otro tipo de valorización, incluida la valorización energética:** Valorización es cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general.

0. INTRODUCCIÓN

- 5. Eliminación:** Es cualquier operación que no sea la valorización, incluso cuando la operación tenga como consecuencia secundaria el aprovechamiento de sustancias o energía (Recytrans, 2013b).

La jerarquía que se sigue en la gestión de residuos puede observarse en la Figura 0-1.



Figura 0-1: Jerarquía en la gestión de residuos. [Fuente: elaboración propia a partir de Redhunter, 2020].

Además, la normativa autonómica establece objetivos específicos de prevención y de gestión como la recogida, reciclado, reutilización y valorización, y define la gestión de residuos como la recogida, el almacenamiento, el transporte y el tratamiento de los residuos, incluida la vigilancia de estas operaciones, así como la clausura y mantenimiento posterior al cierre de los vertederos.

En materia de gestión de residuos, la Comisión Europea promueve en 2015 la implantación de un plan de acción que contribuye a la economía circular, impulsa la competitividad mundial, promueve el crecimiento económico sostenible y genera nuevos puestos de trabajo.

Este plan propone 54 medidas que tienen como principal objetivo cerrar el ciclo de vida de los productos. Estas medidas van desde la producción y el consumo a la gestión de residuos y el mercado de materias primas secundarias. Por otra parte,

destaca cinco sectores en los que hay que actuar de manera prioritaria que son el del plástico, residuos alimentarios, materias primas críticas, construcción y demolición, biomasa y biomateriales (Comisión Europea, 2020).

Este plan de actuación incide particularmente en la importancia de establecer cimientos sobre los que se puedan sustentar futuras inversiones y posibilidad de innovación. Por otra parte, favorece la cooperación entre los distintos Estados de la Unión Europea, regiones, municipios, empresas, organismos de investigación y ciudadanos que puedan favorecer la implantación de esta economía circular.

En este sentido, el reciclaje se convierte en una condición previa para llevar a cabo una economía circular: los recursos y materiales se pueden reciclar y volver a utilizar como materia prima para otro proceso. Lo que alguna vez se consideró como desperdicio puede convertirse en un recurso valioso. Para aprovechar el potencial de estas llamadas materias primas secundarias, se deben eliminar las barreras existentes para su comercio, mejorar las prácticas de gestión de residuos y garantizar altos estándares de calidad. Solo de este modo la industria puede aprovechar al máximo las materias primas secundarias y ayudar a garantizar su suministro seguro.

En una economía circular, los materiales de los productos al final de su ciclo de vida deben recuperarse. La reinyección de estos materiales en el comienzo del ciclo de vida del producto reduce el impacto ambiental y los costos de producción (Comisión Europea, 2015).

0.1.2. Residuos y su tipología

La Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, establece que residuo es "cualquier sustancia u objeto que su poseedor desecha o tenga la intención o la obligación de desechar". En todo caso tendrán esta consideración los que figuren en la Lista Europea de Residuos. Esto es, se entiende por residuo cualquier sustancia u objeto en estado sólido, líquido o gaseoso procedente de un proceso de extracción, transformación o utilización que, carente de valor para su poseedor, éste decide abandonar.

Los residuos han sido clasificados de diversas formas. Según su estado físico éstos pueden ser: sólidos, líquidos, gaseosos o pastosos. Por otra parte, según su estructura química pueden clasificarse en (Recytrans, 2013a):

- Residuos orgánicos: son aquellos que en algún momento formaron parte de un ser vivo o derivan de los procesos de transformación de los combustibles fósiles. Son biodegradables.
- Residuos inorgánicos: son aquellos residuos sin origen biológico, cuya descomposición natural es muy lenta. Muchos son de origen natural pero no son biodegradables, como los envases de plástico.

Según su peligrosidad se clasifican en (Recytrans, 2013a):

- Residuos peligrosos: son aquellos residuos que por sus características suponen un riesgo para los seres vivos y el medio ambiente general, así como los recipientes y envases que los hayan contenido. Algunos ejemplos de residuos peligrosos son la mayoría de los aceites, los disolventes, los envases que han contenido sustancias peligrosas, etc.
- Residuos no peligrosos: se pueden definir como aquellos que no son ni inertes ni peligrosos. Así, por ejemplo, son residuos no peligrosos el plástico, el papel/cartón, o el metal, siempre que no estén contaminados por alguna sustancia peligrosa.
- Residuos inertes: son aquellos residuos que no experimentan transformaciones físicas, químicas o biológicas significativas. No son solubles, ni combustibles, ni reaccionan física ni químicamente de ninguna otra manera, ni son biodegradables, ni afectan negativamente a otras materias con las cuales entran en contacto de forma que pueda dar lugar a contaminación del medio ambiente o perjudicar la salud humana. Por ejemplo, son inertes los residuos de la construcción.

Según su origen, éstos se clasifican en (Recytrans, 2013a):

- Residuos domésticos: son aquellos residuos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Se incluyen también en esta categoría los residuos que se generan en los hogares de aparatos eléctricos y electrónicos, ropa, pilas, acumuladores, muebles

y enseres, así como los residuos y escombros procedentes de obras menores de construcción y reparación domiciliaria.

- Residuos comerciales: son residuos generados por la actividad propia del comercio, al por mayor y al por menor, de los servicios de restauración y bares, de las oficinas y de los mercados, así como del resto del sector servicios.
- Residuos industriales: son residuos resultantes de los procesos de fabricación, de transformación, de utilización, de consumo, de limpieza o de mantenimiento generados por la actividad industrial, excluidas las emisiones a la atmósfera reguladas en la Ley 34/2007, de 15 de noviembre.
- Biorresiduos: son residuos biodegradables de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de venta al por menor; así como, residuos comparables procedentes de plantas de procesado de alimentos.
- Escombros y residuos de la construcción: se consideran residuos de la construcción, de acuerdo con la normativa, aquellos residuos que se generan en una obra de construcción o demolición. Debe señalarse que no se incluyen en esta definición aquellas tierras de excavación que se destinan a la reutilización en la propia obra o en otra obra autorizada.
- Residuos sanitarios: se consideran residuos sanitarios aquellos residuos generados en centros, servicios y establecimientos sanitarios (que pueden ser de promoción de la salud, de atención sanitaria y sociosanitaria, de investigación biomédica y sanitaria o de veterinaria asistencial).
- Residuos mineros: son aquellos residuos sólidos, acuosos o en pasta que quedan tras la investigación y aprovechamiento de un recurso geológico, tales como son los estériles de mina, gangas del todo uno, rechazos, y las colas de proceso e incluso la tierra vegetal y cobertera en determinadas condiciones

- Residuos radioactivos: son residuos que contienen elementos químicos radiactivos que no tienen un propósito práctico. Clasificados en exentos, de baja, media y alta radioactividad.
- Subproductos animales: los subproductos animales no destinados al consumo humano (SANDACH) se definen como cuerpos enteros o partes de animales, productos de origen animal u otros productos obtenidos a partir de animales, que no están destinados al consumo humano, bien sea por motivos sanitarios o por decisión del operador. Se generan en la producción primaria ganadera, en las industrias de transformación de los alimentos de origen animal, en los establecimientos alimentarios de comercio minorista y en los hogares que, por motivos comerciales o sanitarios, no pertenecen a la cadena alimentaria humana.

Toda actividad humana es susceptible potencialmente de producir residuos. Por su importancia en el volumen total destacan los residuos agrícolas, los producidos por las actividades mineras, los derivados de la industria, los residuos urbanos y los derivados de la producción de energía.

Es importante destacar que los residuos derivados de las actividades agropecuarias constituyen la fracción mayoritaria del total, pero son los producidos por la minería, la industria y la producción de energía los que tienen un mayor impacto potencial en el medio ambiente (Innovación y Cualificación S.L., 2016).

La proporción de cada tipo de residuo depende de la estructura económica de los países, pero en general se observa una tendencia general que hace corresponder a un mayor grado de desarrollo un mayor peso en el conjunto total de la suma de los residuos industriales y urbanos (Los residuos urbanos y su problemática, 2020).

0.1.3. Residuos agrícolas de origen vegetal procedentes de los cultivos de invernadero

Hoy día, la agricultura intensiva bajo plástico, también conocida como de invernadero, ha cobrado un gran protagonismo. Este tipo de cultivo presenta grandes ventajas como la posibilidad de obtener frutas y verduras frescas durante todo el año (Palacios, 2017). El alto valor de estos productos en el mercado ha

supuesto un auge por el que la agricultura bajo plástico ha llegado a convertirse en uno de los motores económicos de la provincia de Granada. En la Figura 0-2 se puede observar unas imágenes del cultivo en invernadero.



Figura 0-2: Ejemplo de cultivo en invernadero. Imagen desde el interior (izquierda) y exterior (derecha). [Fuente: elaboración propia].

Sin embargo, estas instalaciones de producción intensiva también tienen sus inconvenientes, pues llegan a causar un fuerte impacto sobre el medio ambiente, debido en gran parte a la cantidad de residuos que producen. Solo en la provincia de Almería, se estima una producción mínima de residuos de 1 millón de toneladas anuales, concentrada en los meses de febrero, junio y julio. La gestión de estos residuos se ve dificultada en gran parte por la estacionalidad de su producción (Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016b). Además, contaminan los suelos y las aguas superficiales y subterráneas, y producen un impacto paisajístico negativo (Tolón y Lastra, 2010).

El manejo de los residuos de invernadero resulta complejo, debido a los siguientes aspectos (Cajamar, 2016):

1. Heterogeneidad de los residuos que proceden de cultivos diversos y además contienen otro tipo de materiales como rafias, clips, etc.
2. Elevada dispersión de los residuos vegetales, que encarece y dificulta las operaciones de transporte y almacenamiento.

3. Generación de residuos vegetales durante todo el año, aunque muy concentrados en volumen en momentos puntuales.

Por otra parte, uno de los principales problemas del cultivo de vegetales en invernadero es la generación de residuos plásticos, habitualmente mezclados con los restos vegetales tras la cosecha y la generación de residuos químicos (Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016b).

Dentro de los residuos plásticos, uno de los que presentan mayores problemas a pesar de su pequeña cantidad, son los de las rafias de polietileno que sirven como soporte del crecimiento de las trepadoras (tomates, judías, pimientos, calabacines, etc.) en sustitución de las tradicionales cañas. La dificultad de un posible tratamiento surge del hecho de encontrarse íntimamente mezclados con los tallos vegetales de desecho, lo que prácticamente imposibilita el tratamiento de estos últimos (Diputación de Granada, 2020).

Las rafias plásticas son fijadas al suelo y al techo del invernadero y, tras la cosecha del fruto, son cortadas por ambos extremos y retiradas como residuo con todo el resto de la planta. Se han planteado distintas opciones que permitan el tratamiento de estos residuos como la posibilidad de retornar a los materiales de sujeción tradicionales (pita, cuerda, esparto, etc.), pero su producción industrial prácticamente no existe y sus precios resultan más del doble que el de la rafia de polietileno. También se ha propuesto que se corte la rafia tan solo por su extremo inferior y se retire la planta tirando de ella, procediéndose posteriormente a cortar en el extremo superior y retirar la rafia plástica ya sin residuo vegetal. El problema de esta opción es el de sus mayores costes en la mano de obra para la recolección. Otra posibilidad es la utilización de plásticos biodegradables para estas rafias; pero el precio sería prohibitivo para los agricultores (Diputación de Granada, 2020). El incremento de coste que supondría el uso de rafia biodegradable para el agricultor sería de 418,29 €/ha, ya que la rafia convencional supondría un coste de 104,97 €/ha y la rafia biodegradable tiene un coste de 524,27 €/ha (Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016b).

En general los residuos vegetales de estos cultivos serían fácilmente reciclables por compostaje si no fuese por la presencia de las cintas de rafia plástica (Diputación de Granada, 2020). Los costes de separación de la rafia que se gestiona debidamente como residuos y el triturado de los restos vegetales de la explotación se estiman en torno a los 1.030 €/ha (Torres Nieto, 2016).

La superficie de invernaderos de Andalucía oriental, según queda recogido en la cartografía de 2018, es de 35.489 hectáreas. Almería concentra el 87,4% de las instalaciones de invernaderos con un total de 31.614 hectáreas. La primera comarca es El Ejido (12.756 hectáreas) seguida por Níjar (5.744 hectáreas), Almería (2.525 hectáreas), Roquetas de Mar (1.945 hectáreas), Vícar (1.860 hectáreas), Berja (1.756 hectáreas), La Mojonera (1.429 hectáreas) y Adra (1.389 hectáreas). Completan el mapa de los cultivos bajo plásticos almerienses las áreas del Bajo Almanzora (686 hectáreas), el Campo de Tabernas (326 hectáreas), el Río Nacimiento (243 hectáreas) y el Alto Andarax (66 hectáreas).

Granada, por su parte, contabiliza una superficie de invernaderos total de 3.100 hectáreas. El peso de los invernaderos se sitúa en la comarca de la Costa, con 2.847 hectáreas. Motril y Albuñol se erigen en los principales núcleos agrícolas de la zona, con 1.130 y 605 hectáreas, respectivamente. Esta extensión bajo plástico se ve reforzada por las 125 hectáreas de la zona de Baza, las 104 de Las Alpujarras y las 24 de Alhama.

En el caso de Málaga la cartografía de invernaderos estima un total de 775 hectáreas protegidas concentradas, en especial, en la comarca de Vélez-Málaga, que aporta 721 hectáreas. Más de la mitad de las mismas se encuentra en el municipio de Vélez Málaga (369 hectáreas), seguida por Torrox (178 hectáreas) y Algarrobo (95 hectáreas). La zona del Centro-Sur o Guadalhorce, por su parte, acapara otras 54 hectáreas de cultivo bajo plástico (Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible, 2018). El cultivo en invernaderos está concentrado principalmente en la zona oriental de Andalucía, lo que la convierte en un lugar ideal para la propuesta de líneas de trabajo e investigación asociadas a nuevas formas de gestión eficiente de los residuos producidos en estas explotaciones.

Dada la importancia que supone la biomasa agrícola generada por los hortícolas de invernadero y en relación con el desarrollo de la bioeconomía y la economía circular en Andalucía, es destacable la puesta en marcha de las “Líneas de actuación de las Consejerías de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio en materia de gestión de restos vegetales en la horticultura de Andalucía” (Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016a). Estas actuaciones han sido establecidas a partir del conocimiento del propio sector productor sobre la problemática que implica la gestión de los restos vegetales de estos cultivos, y pretenden seguir avanzando hacia un modelo productivo respetuoso con el medio ambiente basado en la economía circular. Integran un conjunto de medidas agrupadas en la gestión y reducción de restos vegetales de invernadero, la investigación, formación y transferencia de resultados y la gobernanza administrativa. Con la aplicación de estas líneas se persiguen tres objetivos principales: la gestión y reducción de restos de origen agrícola; la investigación, formación y transferencia de resultados en materia de restos vegetales; y el establecimiento de acuerdos público-privados para el desarrollo de las propuestas y el diagnóstico de la situación normativa.

Por otra parte, la Junta de Andalucía elaboró en 2018 una Estrategia Andaluza de Bioeconomía Circular Horizonte 2030 (Junta de Andalucía, 2018), en la que establece políticas autonómicas para impulsar esta nueva forma de producción y consumo sostenible basada en el aprovechamiento integral de los recursos biológicos generados por los sectores agroalimentario, pesquero y forestal para la fabricación de productos de valor añadido, la generación de bioenergía y la prestación de nuevos servicios.

En este marco, y con el incentivo que suponen estos objetivos para la búsqueda de nuevas herramientas de gestión para los residuos agrícolas de invernadero, se desarrolla la presente Tesis Doctoral.

0.1.3.1. *Características generales de los residuos agrícolas de origen vegetal procedentes de los cultivos de invernadero.*

Los restos de cultivo que se producen en los invernaderos están conformados por tallos, hojas, frutos de destrío que no cumplen los estándares de calidad necesarios o que no se comercializan por razones de mercado y plantas completas que son arrancadas al terminar los ciclos de cultivo. Son restos vegetales verdes que presentan un alto contenido en humedad, alto contenido en sales y son fácilmente biodegradables (Ruiz Manchón, 2017).

La producción que se obtiene de los cultivos de invernadero provoca un elevado volumen de residuos, siendo los restos vegetales la fracción mas importante que se deriva de esta actividad productiva. En función del cultivo y tipo de producción, las cifras son muy variables, aunque se puede considerar que los destríos pueden llegar a representar un 25% del total de residuos. Estos destríos pueden constituir una fracción a tener muy en cuenta para la alimentación animal (Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016b).

La generación de estos restos vegetales se caracteriza por su estacionalidad y heterogeneidad, tanto en el volumen en el que se generan, como en su composición, que depende del momento de la campaña, lo que tiene implicaciones importantes en su gestión. Durante los meses de mayo y junio, al terminar las cosechas de primavera, y en el mes de febrero, al terminar las de otoño o invierno, se genera el 70% de los restos (Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016b).

La cantidad y características de los restos vegetales de los cultivos varían dependiendo del cultivo de que se trate, el tipo de invernadero y la campaña. En la Figura 0-3 se muestra una estimación de los restos vegetales que se pueden producir en una campaña media para los principales cultivos de invernadero en Almería. Según se observa, más del 50% de los restos generados en la provincia de Almería corresponde a los cultivos de tomate y pimiento (Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016b).

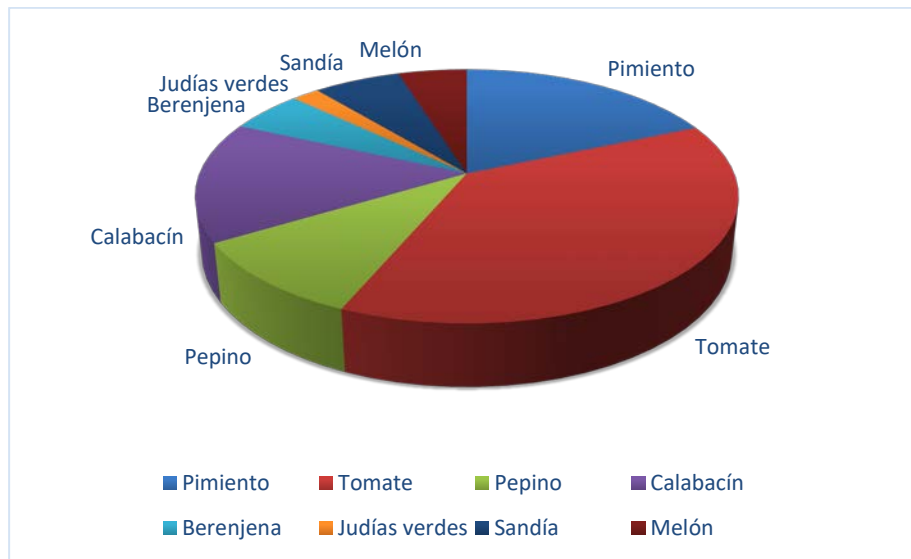


Figura 0-3: Porcentaje de producción de distintos restos vegetales en una campaña media en la provincia de Almería. [Fuente: elaboración propia a partir de Consejería de agricultura, pesca y desarrollo rural, 2016b].

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, la presencia de elementos plásticos es importante en este tipo de residuos. El plástico se utiliza para mantener el cultivo erguido, siendo el material más utilizado el polipropileno, que no es biodegradable.

En cuanto a las características físico-químicas de los restos se trata de materia orgánica con un elevado grado de humedad y baja relación peso/volumen (poseen una densidad variable entre 75 y 200 kg/m³). Poseen una variable relación C/N (puede variar entre 15 y 30) y necesitan un tiempo mínimo para que se produzca su degradación. Esta condición no suele darse en las explotaciones de invernadero, por lo que los restos deben ser retirados antes de iniciar el cultivo siguiente evitando así también los riesgos fitosanitarios. A este respecto, los restos vegetales pueden ser vectores de plagas y enfermedades por lo que existe normativa sanitaria específica de diversos ámbitos que regula su gestión. Pueden llegar a contener cierta concentración de residuos fitosanitarios, lo que es importante tener en cuenta si se destinan a alimentación animal, si bien también se ha de mencionar que, al producirse al final del ciclo de cultivo, raramente van a presentar contenidos preocupantes, puesto que habrán transcurrido semanas desde las últimas

aplicaciones, si se han respetado convenientemente los plazos de seguridad de los productos

Por último, señalar que se trata de material orgánico que genera fracciones líquidas con facilidad, lo que puede lixiviar provocando contaminación de acuíferos (Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016b).

0.1.3.2. Modelo de gestión actual de los residuos agrícolas de origen vegetal procedentes de los cultivos de invernadero en Andalucía Oriental

0.1.3.2.1. Modelo de gestión en la provincia de Granada

Con el fin de dar solución al problema de la generación de residuos de la agricultura intensiva en la provincia de Granada, se concibió la Planta de tratamiento de residuos vegetales de Motril. Estas instalaciones, comprendidas en un espacio de más de 24 hectáreas, situadas en un terreno conocido como “Cortijo Galindo”, en el término municipal de Motril, tienen como objetivo el tratamiento de los residuos vegetales generados en la zona, en especial, los provenientes de la agricultura intensiva de invernadero.

El trabajo llevado a cabo en la planta de Motril sirve para evitar la existencia de vertederos incontrolados, la contaminación y, al mismo tiempo, la obtención de un producto final reutilizable: el compost.

En la actualidad, los residuos autorizados en la planta de Motril son los restos vegetales de invernadero, los destríos o restos de producto y los restos de poda y limpieza de jardinería (Diputación de Granada, 2020).

- Funcionamiento de la instalación

Los residuos que se reciben en la instalación son pesados e inspeccionados visualmente en la zona de acceso a la planta, para lo cual se dispone de una báscula y de la oficina de control, que registra todas las entradas que se producen en la planta, así como las salidas de la misma (Figura 0-4). Además, desde las oficinas de control se verifican los datos aportados por los medidores de temperatura de la planta; como por ejemplo los correspondientes termómetros de la sala de registros,

lo cual es fundamental para que la vida útil de los aparatos electrónicos de dicho lugar no se vea mermada.



Figura 0-4: Báscula y oficinas de la planta de tratamiento de residuos vegetales [Fuente: Diputación de Granada, 2020].

Tras esta operación, los vehículos cargados pasan a la playa o era de recepción de residuos donde son descargados y nuevamente supervisados, verificando que los residuos no contengan elementos que dificulten o imposibiliten el tratamiento. En la Figura 0-5 se pueden observar los residuos que han sido depositados en la era de maduración, y que a continuación serán transportados a los túneles.

Los residuos son transportados mediante una pala cargadora a los 16 túneles de compostaje cuyas dimensiones son: 5 x 5 x 30 m, cerrándose mediante puertas herméticas para iniciar el proceso de compostaje durante 3 semanas. Dentro del túnel se inicia una primera etapa del compostaje donde la temperatura aumenta considerablemente, al igual que el contenido en gases procedentes de las reacciones que se produce en el material de partida.



Figura 0-5: Material en la era de maduración. [Fuente: Diputación de Granada, 2020].

La ventaja del compostaje en sistemas cerrados y en particular en túneles es la de poder controlar mediante sondas los parámetros esenciales del proceso, disminuyendo el tiempo de compostaje en dos o tres semanas. Los parámetros principales son:

- La temperatura y presencia de oxígeno mediante la extracción de aire por la solera a través de los equipos de aspiración instalados en la galería de servicios, la cual se explicará más adelante.
- La humedad, mediante aspersores colocados en el techo de los túneles, permitiendo la reutilización de los lixiviados dentro del sistema interno.

Cuando el material termina la fase en túnel, que dura en torno a tres o cuatro semanas, es llevado a la era de maduración, donde permanecerá durante un periodo de entre seis u ocho semanas. Durante este tiempo, el material es regado con agua limpia y volteado mediante la pala cargadora.

Una vez transcurrido el tiempo adecuado en la playa de maduración, y una vez que el material ha reducido el tamaño de partícula lo suficiente, el material es procesado por la vareadora (Figura 0-6) que lo va vertiendo en una cinta transportadora que lo conduce hacia la criba de malla elástica. Tras este proceso se obtiene un rechazo compuesto casi al 100% por rafias plásticas y un hundido que se devuelve a maduración a la espera de ser procesado en segunda fase o fase de afino (Figura 0-7).



Figura 0-6: Vareadora. [Fuente: Diputación de Granada, 2020].

La fase de afino, consiste en hacer pasar el material por criba de malla elástica, pero en esta etapa la apertura de malla es de 10x10 mm. El rechazo producido en esta etapa corresponde a fracciones del material cuyo tamaño de partícula no se ha reducido lo suficiente, y transcurrido un periodo de tiempo volverá a pasar por la criba de malla elástica, además de algunos impropios.



Figura 0-7: Fase de afino. [Fuente: Diputación de Granada, 2020].

El tiempo entre el primer y segundo paso por el conjunto vareadora-criba ya no es importante, pues el material está prácticamente maduro en su primer paso y por tanto, se hará según necesidad y disponibilidad.

Por tanto, con las instalaciones disponibles se emplean de 10 a 11 semanas en el proceso completo de tratamiento de los residuos vegetales.

Es importante reseñar que la etapa de los túneles acorta el proceso en 3 o 4 semanas, debido a que la temperatura y cantidad de oxígeno son los óptimos en cada momento. Además, gestionan eficazmente los lixiviados y disminuyen la generación de olores mediante el biofiltro (Diputación de Granada, 2020).

0.1.3.2.2. El modelo de gestión en El Ejido (Almería)

La gestión de residuos vegetales procedentes de invernadero es llevada a cabo por la empresa “Servicios Ambientales las Chozas” en una planta situada en El Ejido (Almería). La planta está situada en este municipio debido a la alta concentración de invernaderos que hay en dicha región. La planta de tratamiento comenzó a funcionar en 2013 y gestiona los residuos generados por 2500 hectáreas de cultivo.

La planta de compostaje de residuos agrícolas orgánicos y transferencia de residuos agrícolas inorgánicos del poniente (Almería) se dedica al tratamiento de residuos del cultivo de pimiento, tomate, pepino, calabacín, berenjena, sandía, melón y habas.

Por otra parte, la planta recibe residuos de tipo inorgánico como cartón y papel, plástico, metal y madera.

En dicha planta se lleva a cabo un proceso de compostaje con microbiología aditivada. Este tipo de compostaje consiste en la introducción de aditivos microbiológicos, que permite mejorar el proceso de compostaje (Servicios Ambientales las Chozas, 2020).

Entre los organismos que se inoculan destacan las bacterias fototróficas, las bacterias ácido lácticas, levaduras y actinomicetos, así se consigue la eliminación de olores y la aceleración del proceso de compostaje. Además, los microorganismos añadidos se encuentran posteriormente en el compost producido por lo que una vez que la enmienda orgánica vegetal producida se aplica al suelo se incrementa la actividad de los microorganismos naturales, enriqueciendo la microflora, balanceando los ecosistemas microbianos, suprimiendo microorganismos patógenos.

El proceso que se lleva a cabo en la planta es muy similar al de la planta de Granada, y tiene 4 etapas principales:

1. Identificación y trazabilidad: consiste en la identificación de los materiales que llegan a la planta y derivación al proceso correspondiente.
2. Trituración y acondicionamiento: consiste en el triturado del material, la inoculación biológica y la disposición en pilas para el compostaje de la materia orgánica.
3. Volteo y control de parámetros: proceso de compostaje controlando parámetros como son la temperatura y la humedad. Volteo periódico y riego de las pilas.
4. Cribado: se separan las tres fracciones obtenidas tras el proceso: el compost, la materia no compostada y la rafia plástica. El plástico es enviado a la empresa "Plastic Energy" que lo transforma en un aceite combustible que puede usarse para sintetizar plásticos de nuevo o como combustible alternativo.

Los principales problemas con los que se encuentran a la hora de gestionar los residuos vegetales son:

- La estacionalidad: la entrada de material para gestionar no es homogénea a lo largo de todo el año, concentrándose especialmente en algunas épocas. Esto dificulta especialmente el diseño de las instalaciones, dificulta la gestión de residuos en las épocas de mayor volumen de trabajo, genera una variación de la necesidad de mano de obra a lo largo del año y genera una variación acusada de los costes e ingresos.
- La presencia de rafia en el residuo: dificulta la elección de dispositivos de triturado que proporcionen rendimientos aceptables, retardan el proceso de compostaje (al limitar el tamaño de triturado), imposibilitan el volteo del material con volteadoras, hacen más complejo el proceso de cribado y generan problemas en la maquinaria autopropulsada.
- La variabilidad de residuo: el residuo se comporta de manera muy desigual en función del tipo de cultivo, el grado de humedad es muy variable, la variación en la composición química altera la relación C/N y el lixiviado producido es muy variable.

0. INTRODUCCIÓN

- La gestión de los lixiviados y olores y la autocombustión del residuo: se debe aplicar una correcta cadencia de volteo para combatir estos problemas.
- La infravaloración del compost: el compost tiene un precio muy bajo pese a sus propiedades beneficiosas como enmienda de suelos.

0.2. ESTRATEGIAS DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS

0.2.1. Introducción al aprovechamiento de residuos

Los recursos naturales son la base del funcionamiento de la economía mundial y de la calidad de vida, tratándose de un bien limitado. Si la tendencia actual se mantiene en el tiempo, se prevé que en 2050 la población mundial sea un 30% superior a la actual, hasta alcanzar la cifra de 9000 millones. El modelo actual de uso de recursos debe cambiar ya que el suministro en los próximos años amenaza con ser insuficiente (Comisión Europea, 2011).

En este sentido, será indispensable una mejora en el uso de los recursos. Es necesario para ello desarrollar nuevos productos y servicios, encontrar nuevos modos de reducir los insumos, minimizar los residuos, mejorar la gestión de reservas de recursos, cambiar patrones de producción y los métodos empresariales y de gestión y mejorar la logística. Esto será clave para promover la lucha contra el cambio climático y lograr el objetivo de reducir las emisiones de efecto invernadero entre un 80% y un 95% en 2050 (Comisión Europea, 2011).

La Estrategia Española de Economía Circular (EEEC) —“España Circular 2030”—, sienta las bases para superar la economía lineal e impulsar un nuevo modelo de producción y consumo en el que el valor de productos, materiales y recursos se mantengan en la economía durante el mayor tiempo posible; en el que se minimice la generación de residuos y se aprovechen al máximo aquellos cuya generación no se haya podido evitar.

La Estrategia es uno de los elementos clave del Marco de Economía Circular. Junto a ella, se encuentra el anteproyecto de Ley de Residuos y Suelos Contaminados que abordará también el reto de los plásticos de un solo uso, y un real decreto que mejora la trazabilidad y el control de los traslados de residuos. Además, entronca con las principales iniciativas internacionales en materia ambiental, como la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible o el Acuerdo de París sobre el cambio climático, así como con los postulados del Pacto Verde Europeo y de los dos Planes de Acción de la Comisión Europea en esta materia.

La estrategia contribuye así a los esfuerzos de España por lograr una economía sostenible, descarbonizada, limpia y eficiente en el uso de los recursos y competitiva.

Un enfoque consecuente con hacer posible una transición justa y solidaria hacia un nuevo modelo que promueva la protección del medio ambiente y la transformación del sistema productivo y, al mismo tiempo, el progreso, el bienestar social y la igualdad de género.

Una de las prioridades en este sentido es la gestión y aprovechamiento de los residuos. Como ya se ha comentado en apartados anteriores, la jerarquía a la hora de gestionar los residuos debe ser prevenir, minimizar, reutilizar, reciclar, valorizar y como última opción el vertedero.

Siempre y cuando los materiales no sean reutilizables o reciclables, la siguiente opción es la valorización. En el siguiente apartado se profundizará en las distintas vías de valorización que existen.

0.2.2. Vías de valorización

Según la Directiva 2008/98/CE de residuos, la valorización se define como toda aquella operación cuyo resultado principal es que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular.

Si se plantea la valorización energética, existen una gran variedad de procesos que dan lugar a diferentes distribuciones de productos con distintas aplicaciones finales. El objetivo común es la transformación de un residuo en un producto útil (calor, electricidad o biocombustible). Estos procesos se clasifican en dos grandes grupos: termoquímicos y bioquímicos. En la Figura 0-8 se muestra un esquema de los principales procesos de valorización energética.

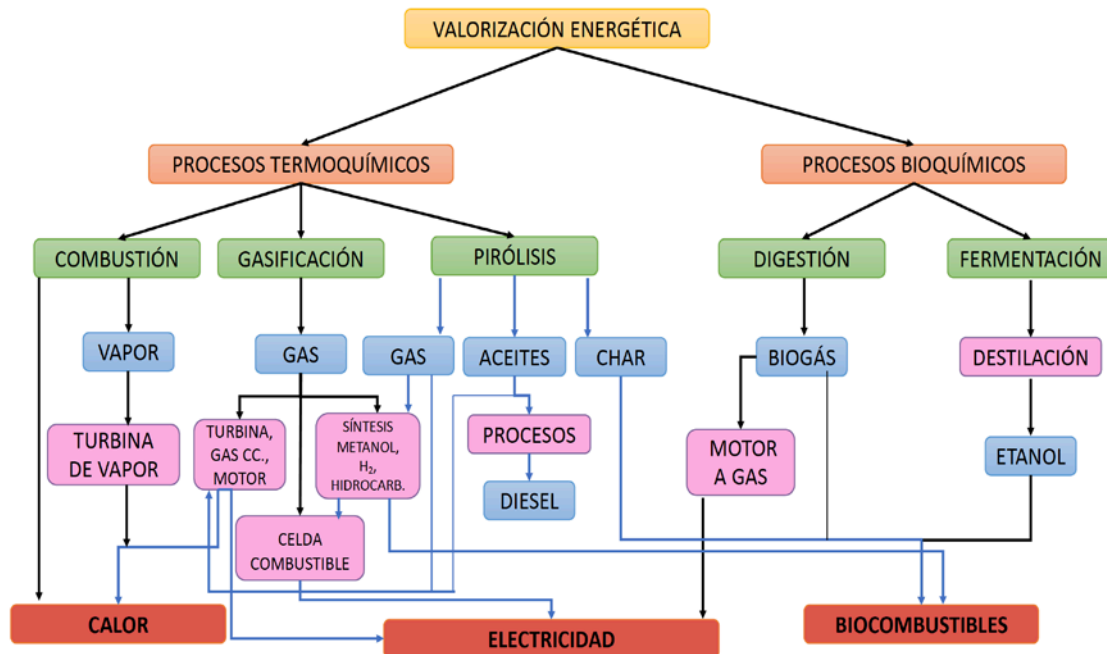


Figura 0-8: Clasificación general de los procesos de valorización energética de residuo. [Fuente: elaboración propia a partir de Faaij, 2006].

Los métodos bioquímicos o biológicos se basan en la utilización de diversos tipos de microorganismos para degradar las moléculas a compuestos más simples de alta densidad energética. Los más conocidos son la fermentación alcohólica para producir etanol y la digestión anaerobia para producir biogás (Lomas Esteban et al., 2001).

Los procesos termoquímicos se basan en la utilización de calor como fuente de transformación de la biomasa, implicando reacciones químicas irreversibles a alta temperatura y pudiendo trabajar con la acción de catalizadores. También aportan la ventaja de que se puede emplear un amplio rango de materias primas; de hecho, cualquier material con contenido en carbono puede ser transformado mediante procesos termoquímicos, asimismo, estos procesos generan productos de distinta naturaleza (Wan et al., 2009).

A continuación, se detallan cada una de las vías de valorización energética.

0.2.2.1. Procesos termoquímicos.

Dependiendo de la cantidad de oxígeno presente, se distinguen tres tipos de procesos termoquímicos: combustión, gasificación y pirólisis. La Tabla 0-1 muestra un resumen comparativo de todos ellos.

Tabla 0-1: Procesos termoquímicos más importantes. [Fuente: Elías, 2005].

Definición	Temperatura	Aplicaciones
Combustión <i>Oxidación completa en exceso de aire</i>	De 700 a 1400 °C	Toda clase de residuos preferentemente sólidos con Poder Calorífico Inferior modesto
Gasificación <i>Oxidación parcial con defecto de aire</i>	De 600 a 1500 °C	Toda clase de residuos preferentemente sólidos con Poder Calorífico Inferior medio
Pirólisis <i>Descomposición térmica del residuo en ausencia de agente oxidante</i>	De 300 a 1000 °C	Residuos, preferentemente sólidos y líquidos con Poder Calorífico Inferior alto-medio.

Los procesos termoquímicos tales como la pirólisis y la gasificación son reconocidos como una de las tecnologías más prometedoras para la producción de combustibles sostenibles, empleados en sistemas de generación de energía o en aplicaciones relacionadas con el aprovechamiento del gas de síntesis obtenido en la gasificación (Shen et al., 2015).

A continuación, se desarrollarán en más profundidad los procesos de valorización energética por vía termoquímica.

- **Combustión directa**

Es el sistema más antiguo y elemental de recuperación energética de la biomasa. La combustión es un proceso en el que se hace reaccionar un material con oxígeno a altas temperaturas. Como resultado de la combustión se produce una oxidación completa de los elementos constituyentes de la biomasa para producir una serie de sustancias gaseosas, siendo las más importantes CO₂ y vapor de H₂O. También se obtienen como consecuencia del proceso cenizas. Durante la reacción se libera energía química del combustible en forma de calor que puede ser utilizada para producir energía térmica y/o eléctrica. Para que se lleve a cabo el proceso, se requiere que la biomasa alcance una temperatura, tal que, en presencia de aire en exceso u oxígeno, se pueda mantener la reacción hasta su total transformación (Gao et al., 2020).

La biomasa, al tratarse de un combustible sólido, posee la misma ruta de combustión que el carbón. Se pueden distinguir tres fases en el proceso, generalmente solapadas: evaporación del agua o secado, volatilización a partir de los 200 °C y formación de gases y su combustión a partir de los 500 °C.

En la Figura 0-9 se muestra la ruta de combustión que sufre una partícula de biomasa. En la primera etapa el contenido en humedad es evaporado. La volatilización es el proceso en el cual se libera una gran variedad de productos gaseosos a través de la descomposición del combustible. Los gases volátiles desprendidos son hidrocarburos que son quemados posteriormente. Tras la devolatilización, el carbono fijo es quemado, liberando así el calor hasta quedar reducido en ceniza, la cual está compuesta principalmente por los minerales presentes en la biomasa (Barrera et al., 2018).

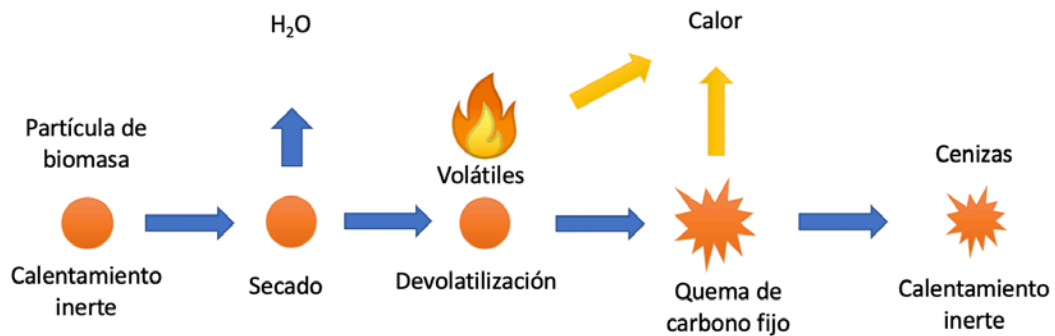


Figura 0-9: Ruta de combustión de una partícula de biomasa. [Fuente: elaboración propia a partir de Barrera et al., 2018].

Las variables fundamentales del proceso son: caudal de aire de entrada, temperatura y presión de combustión, características del combustible y presencia de catalizadores (Martínez, 1992).

La combustión de biomasa implica una serie de reacciones químicas en las que el carbono es oxidado para transformarse en dióxido de carbono y el hidrógeno es oxidado a agua. La quema de biomasa necesita un agente oxidante. Normalmente se emplea el oxígeno del aire, debido a su abundancia y a que no tiene coste alguno. El parámetro más importante a controlar en la combustión es el exceso de aire.

Las emisiones causadas por una combustión incompleta son el resultado de (Barrera et al., 2018):

- Una mezcla inadecuada de aire de combustión y combustible en la cámara de combustión.
- Falta de oxígeno.
- Temperaturas de combustión bajas.
- Tiempos de residencia cortos.

Si no existe suficiente oxígeno, la combustión es incompleta, dando lugar a residuos carbonosos que son perjudiciales para los equipos. Además, se produce monóxido de carbono, lo que requiere la instalación de equipos adicionales para su eliminación. Entre las ventajas de la biomasa en la combustión destacan el bajo contenido en azufre y la baja producción de cenizas. Sin embargo, la biomasa suele

contener elevada humedad, lo que hace que su poder calorífico se vea notablemente reducido (Lomas Esteban et al., 2001).

Existen actualmente diversas técnicas para la combustión de la biomasa. Los parámetros fundamentales que condicionan la elección de una u otra son la humedad y la granulometría del residuo. Las soluciones técnicas para la combustión de la biomasa se pueden agrupar en tres tipos:

- **Combustión en masa:** es el tipo de combustión de hogar rotativo o en parrilla tipo vibrante. La biomasa, que puede ser de gran tamaño, se deposita en la parrilla o lecho donde permanece hasta completar su secado y combustión.

Es adecuada para combustibles de alto contenido de humedad y que generan residuos de composición muy variable. En este tipo de combustión, el combustible comparativamente no necesita demasiados tratamientos previos, por lo que presenta notables ventajas de versatilidad, aunque es un sistema más caro.

- **Combustión en suspensión:** el combustible es lanzado al hogar a través de un quemador y se quema en suspensión, sin que la materia toque las paredes o se deposite en el fondo del hogar. Es un sistema adecuado para combustibles de bajo contenido en humedad y un estrecho rango de distribución de tamaños. El combustible es transportado por un sistema neumático.

- **Combustión en semi-suspensión:** en este tipo de combustión la materia se deposita sobre una parrilla, realizándose la combustión de la materia ligera en suspensión y la de la parte pesada en la parrilla. El combustible debe tener un tamaño medio típico de 3-50 mm y no debe presentar problemas de aglomeración o autopegamiento.

Existe una amplia variedad de sistemas para la combustión de biomasa en calderas que pueden suministrar el calor requerido en las industrias. Se pueden mencionar entre otros los siguientes: sistemas de parrilla, hogares rotativos, quemadores de tornillo, cámaras torsionales y combustión en lecho fluidizado (IDAE, 2008).

Numerosas investigaciones han estudiado el comportamiento en la combustión de diferentes tipos de biomasa. Por ejemplo, Mian et al. (2020), estudiaron la cinética y los mecanismos en la combustión de pellets de biomasa. Sada et al., (2015), también estudiaron la cinética de la combustión de dos tipos de biomasa, los residuos del álamo y los residuos de pastos. Por su parte, Miranda et al., (2012) investigaron las emisiones y la eficiencia de la combustión del orujillo, un residuo proveniente de la explotación del olivar.

- **Gasificación**

La gasificación está reconocida como una de las soluciones más prometedoras en materia de energías renovables y sostenibilidad del medio ambiente (Chan et al., 2014).

Se denomina gasificación de biomasa a un conjunto de reacciones termoquímicas que son llevadas a cabo en un ambiente que es pobre en oxígeno y que da como resultado la transformación de un sólido en una serie de gases susceptibles de ser utilizados en una caldera, en una turbina o en un motor, tras ser debidamente acondicionados.

En el proceso de gasificación, la biomasa se transforma en hidrocarburos ligeros, monóxido de carbono e hidrógeno. Esta mezcla de gases llamada gas de síntesis o “syngas”, tiene un poder calorífico inferior equivalente a la sexta parte del poder calorífico del gas natural, cuando se emplea aire como agente gasificante. El agente gasificante es un gas, o mezcla de varios gases, y normalmente es aire, oxígeno, vapor de agua o mezcla de ellos (IDAE, 2007).

El objetivo del proceso es transferir la mayoría de la energía química del combustible sólido al combustible gaseoso. Tener un combustible gas presenta muchas ventajas como son la facilidad de transporte, su combustión más eficiente y una mayor posibilidad de uso en distintas aplicaciones de producción de energía (IDAE, 2007).

La gasificación ha sido un recurso habitual en periodos de carencia o escasez de combustibles ligeros. Además, el proceso de gasificación puede aplicarse para sintetizar combustibles líquidos de alta calidad (proceso Fischer-Tropsch).

El rendimiento del proceso de gasificación varía dependiendo de la tecnología, el combustible y el agente gasificante que se utilice, en el rango de 70-80% (Scozzina y Langton, 2018). El resto de la energía introducida en el combustible se invierte en las reacciones endotérmicas, en las pérdidas de calor de los reactores, en el enfriamiento del syngas, necesario para su secado (eliminación de vapor de agua) y filtración, y en el lavado (cuando es necesario eliminar los alquitranes).

Además de sustituir a combustibles ligeros de origen fósil, la gasificación permite obtener altos rendimientos eléctricos a partir de biomasa, cuestión muy difícil mediante combustión directa para generación de vapor y posterior expansión de éste en un turbo-alternador. Mediante gasificación se pueden alcanzar rendimientos eléctricos de hasta un 30-32% mediante el uso de moto-generadores accionados por syngas, mientras que con un ciclo Rankine convencional simple las cifras rondan un 22% de rendimiento eléctrico.

Las etapas por las que pasa la biomasa en el proceso de gasificación son las siguientes (Lomas Esteban et al., 2001):

- **Calentamiento:** hasta 100°C, se seca la biomasa por evaporación del agua contenida en la misma.
- **Pirólisis:** se rompen las moléculas grandes dando lugar a otras de cadena más corta que, a la temperatura del reactor están en fase gaseosa.
- **Reducción:** se combina el vapor de agua de la primera etapa con el dióxido de carbono arrastrado por la corriente del gasificante, desde la cuarta etapa.
- **Oxidación:** de la fracción más pesada (carbonosa) de la biomasa al entrar en contacto con el agente gasificante (aire, oxígeno o vapor de agua).

La elección del método para llevar a cabo el proceso de gasificación depende de varios factores que se pueden resumir en la Figura 0-10:

0. INTRODUCCIÓN

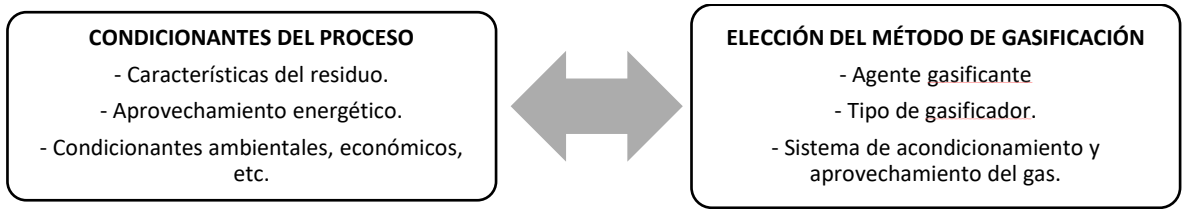


Figura 0-10: Factores determinantes en la elección del método de gasificación. [Fuente: elaboración propia, 2016].

Una instalación típica de gasificación se representa a continuación en la Figura 0-11:

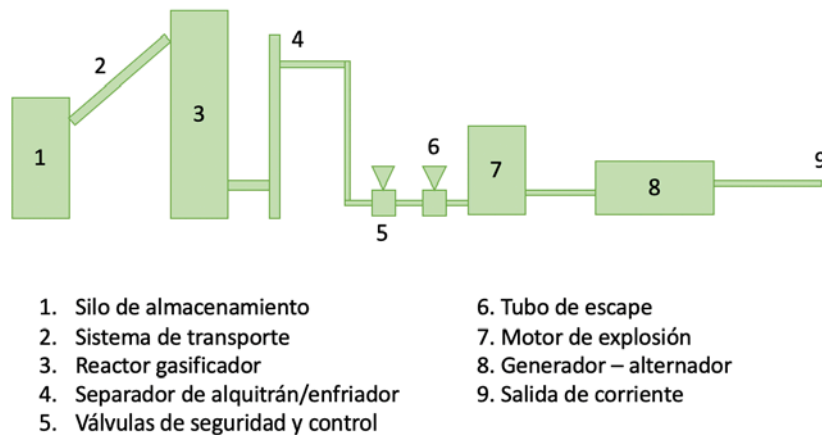
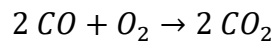
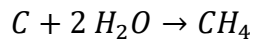
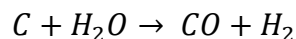
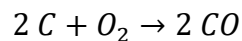


Figura 0-11: Instalación típica de gasificación. [Fuente: elaboración propia a partir de Lomas Esteban et al., 2001].

Las reacciones principales que tienen lugar en el proceso de gasificación son las siguientes:



Las dos primeras reacciones son exotérmicas, a diferencia de la formación de metano, siendo el proceso conjunto exotérmico. En las condiciones de operación tiene gran importancia la presión de trabajo, ya que influye en la aparición de reacciones secundarias.

Cuando se gasifica la biomasa con oxígeno, se obtiene un gas de síntesis formado por CO y H₂. Cuanto mayor sea la humedad de la biomasa, la concentración en hidrógeno

del gas de síntesis aumenta. Este gas tiene cierto interés industrial, ya que puede utilizarse como materia prima para obtener metanol entre otros combustibles líquidos.

Cuando la gasificación se realiza con aire y biomasa seca, se obtiene gas pobre o gas gasógeno, formado por CO, H₂ y N₂. Este gas tiene bajo poder calorífico y se emplea como combustible para la obtención de energía térmica y eléctrica.

A continuación, se muestra en la Figura 0-12 un esquema del proceso de gasificación y los productos que se pueden obtener:

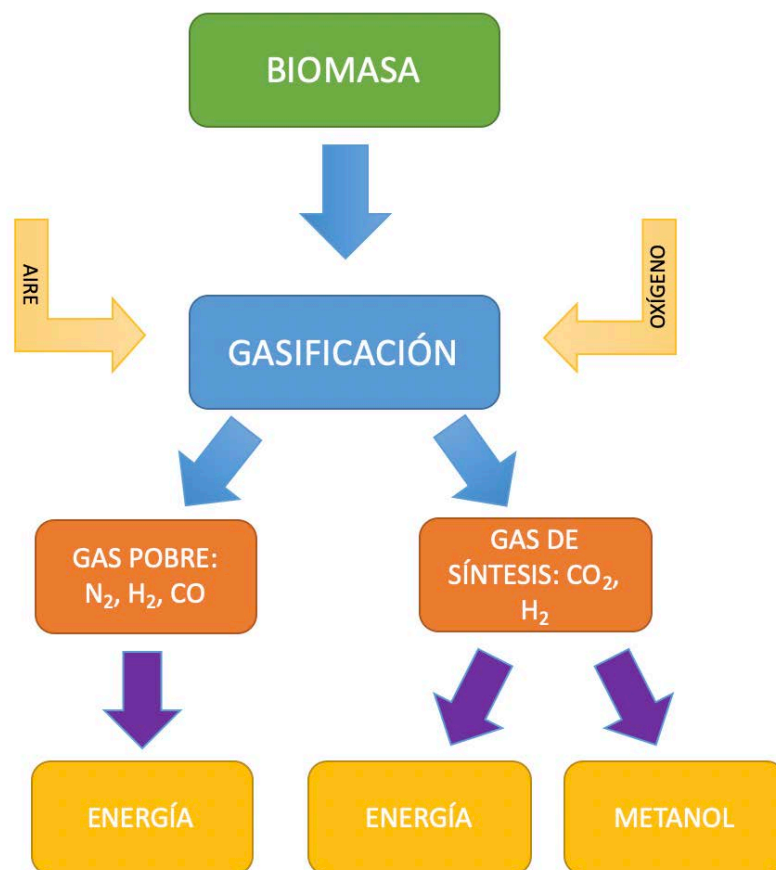


Figura 0-12: Esquema del proceso de gasificación y los distintos productos que se pueden obtener. [Fuente: elaboración propia a partir de Lomas Esteban et al., 2001].

La composición media tanto del gas pobre como del gas de síntesis, así como su poder calorífico se representa en la Tabla 0-2, a modo de comparativa.

Tabla 0-2: Comparación entre el gas pobre y el gas de síntesis. [Fuente: Lomas Esteban et al., 2001].

Propiedades	Gas pobre	Gas de síntesis
Composición (% volumen seco)		
<i>CO</i>	11-30	40-50
<i>CO₂</i>	6-16	10-20
<i>H₂</i>	10-20	25-30
<i>CH₄</i>	1-15	4-8
<i>N₂</i>	50	0
Poder calorífico (kcal/m³)	1.000	2.500

Uno de los mayores problemas que presenta esta tecnología es la formación de tar en el gasificador. El tar o alquitrán es uno de los productos de la gasificación no deseado. Está formado, principalmente, por hidrocarburos aromáticos pesados con temperaturas bajas de condensación. Son, por lo tanto, responsables de los daños que se producen en los equipos por la formación de depósitos internos, los problemas de obstrucción y el deterioro por corrosión. Esto es una de las causas por las que esta técnica no está más extendida (Chan et al., 2014; Roche, 2014).

Muchos trabajos recientes han investigado la gasificación de distintos tipos de biomasa. Por ejemplo, Yao et al. (2020) han estudiado la influencia de distintos parámetros de operación como el tiempo de residencia, la temperatura en la deposición de ceniza en la gasificación de restos de mazorca de maíz. Otros investigadores como Ramos y Rouboua, (2020) han analizado la calidad del gas de síntesis producido mediante gasificación de distintos materiales (miscathus, hueso de melocotón y una mezcla de tereftalato de polietileno y poda de vid) y han propuesto las aplicaciones más adecuadas en función de las características del mismo.

- **Pirólisis**

La pirólisis es un proceso análogo a la gasificación, pero en este caso la degradación térmica se produce en ausencia completa de oxígeno y de cualquier otro medio de reacción. Consiste, por tanto, en la descomposición físico-química de la materia bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. En el sentido más estricto, el proceso de pirólisis debe realizarse en ausencia de oxígeno. Sin embargo, actualmente se utiliza el término de pirólisis en un sentido más amplio, para describir los cambios químicos provocados por la acción del calor, incluso con aire u otros aditivos (García Cortes, 1993).

La pirólisis es un proceso complejo. Se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en las que influyen muchos factores como son la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso (Bridgwater, 1999).

Como productos de la pirólisis se obtienen gases (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO y otros), líquidos (alquitranes, aceites, acetona, ácido acético, metanol, compuestos oxigenados complejos, etc.) y un residuo carbonoso (char o coque), cuyas cantidades relativas dependen de las propiedades del residuo a tratar y de los parámetros de operación seleccionados (Aguado Zárraga, 1999). En la Figura 0-13 se resumen los productos obtenidos y las principales aplicaciones de los mismos.

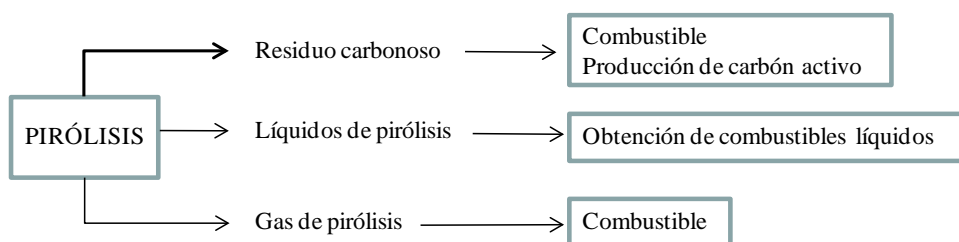


Figura 0-13: Productos de la pirólisis. [Fuente: elaboración propia, 2016].

Uno de los mayores problemas es el tratamiento del tar durante la pirólisis. El tar es una mezcla compleja de hidrocarburos condensables y no condensables, incluyendo compuestos orgánicos aromáticos que tienen de uno a 5 anillos (PAHs). Estos compuestos, como por ejemplo el benceno, son tóxicos. Los compuestos aromáticos presentes en el tar producen problemas medioambientales además de presentar

toxicidad. Adicionalmente, el tar se puede depositar en la superficie de filtros, intercambiadores de calor y otros dispositivos, reduciendo su rendimiento e incrementando los requerimientos de mantenimiento. (Shen et al., 2014).

Existen distintos tipos de pirólisis que se clasifican según la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final. En la Tabla 0-3 se recogen los principales tipos de pirólisis y sus condiciones de operación:

Tabla 0-3: Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura y los productos obtenidos de interés en cada una de ellos. [Fuente: Conesa Ferrer, 1996].

Proceso	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Productos
<i>Carbonización</i>	<i>Días</i>	<i>Muy lenta</i>	<i>400</i>	<i>Bio-char</i>
<i>Convencional</i>	<i>5-30 min</i>	<i>Lenta</i>	<i>600</i>	<i>Gas, líquido y biochar</i>
<i>Rápida</i>	<i>0,5-5 s</i>	<i>Muy rápida</i>	<i>650</i>	<i>Bio-aceites</i>
<i>Flash (líquidos)</i>	<i>< 1 s</i>	<i>Rápida</i>	<i>< 650</i>	<i>Bio-aceites</i>
<i>Ultrarrápida</i>	<i>< 1 s</i>	<i>Rápida</i>	<i>< 650</i>	<i>Químicos y gas</i>
<i>Vacío</i>	<i><0,5 s</i>	<i>Muy rápida</i>	<i>1000</i>	<i>Químicos y gas</i>
<i>Hidropirólisis</i>	<i>2-30 s</i>	<i>Media</i>	<i>400</i>	<i>Bio-aceites</i>
<i>Metanopirólisis</i>	<i>< 10 s</i>	<i>Rápida</i>	<i>< 500</i>	<i>Bio-aceites</i>

A continuación, se desarrollan con más detalle los tipos más empleados (Urien Pinedo, 2013):

- **Pirólisis convencional**

La pirólisis convencional emplea una velocidad de calentamiento lenta, estando la temperatura máxima del proceso comprendida entre 500 y 600 °C. Mediante estas condiciones de operación se obtienen en proporciones significativas cantidades de sólido, líquido y gas.

- **Pirólisis rápida**

En este tipo de pirólisis la velocidad de calentamiento es rápida y se alcanzan temperaturas de hasta 650 °C. Se emplea cuando se desea maximizar la generación de bio-aceites.

La velocidad de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasan a formar parte de los gases no condensados.

- **Pirólisis flash o pirólisis ultrarrápida**

Es un tipo de pirólisis en el que la temperatura de operación es más elevada, ya que se alcanzan hasta los 1000 °C. Si los tiempos de residencia son aún más cortos, se le denomina pirólisis ultrarrápida.

Este tipo de pirólisis se emplea para maximizar la cantidad de gases generada. Sin embargo, la pirólisis flash es una vía prometedora en lo que respecta a la producción de bio-aceites. La conversión de la biomasa en aceite crudo puede tener un rendimiento de hasta el 70%. Los aceites pueden ser usados en turbinas y motores, aunque existen problemas en su uso debido a las propiedades físico-químicas de los aceites generados. Estos aceites suelen presentar una baja estabilidad térmica, corrosividad y bajo poder calorífico. En los procesos de pirólisis flash, las condiciones de operación se pueden variar, para favorecer la producción de gas (flash-gas) o de líquidos (flash-líquidos).

En la Tabla 0-4 se comparan los rendimientos medios de las fracciones obtenidas en el proceso de pirólisis en función del tipo de pirólisis.

Tabla 0-4: Comparación de rendimientos (en % en masa) de las fracciones obtenidas en el proceso de pirólisis. [Fuente: Urien Pinedo, 2013].

Proceso	Rendimiento (%)		
	Líquidos	Char	Gas
<i>Pirólisis rápida</i>	75	12	13
<i>Pirólisis convencional</i>	50	20	30
<i>Carbonización</i>	30	35	35
<i>Gasificación</i>	5	10	85

El proceso de pirólisis empleando como materia prima la biomasa ha atraído un gran interés por parte de la comunidad científica en los últimos años. Existen numerosos estudios recientes centrados en esta temática. Por ejemplo, Ahmed et al. (2020) investigaron las propiedades de los productos de pirólisis obtenidos a partir de hojas de *Polyalthia longifolia* en función de la temperatura de tratamiento. Por su parte, Qin et al., (2020) estudió la influencia de las variables de operación la pirólisis de la cáscara de piñón. Los trabajos llevados a cabo con esta temática son muy variados.

0.2.2.2. *Procesos bioquímicos*

- Fermentación alcohólica

Los procesos de fermentación alcohólica de residuos agrícolas, agroalimentarios y forestales tienen gran desarrollo debido a las cantidades importantes de hidratos de carbono que contienen los citados residuos.

Los pasos fundamentales para producir alcohol etílico a partir de biomasa pasan por la fase de fermentación por levaduras seguida de una posterior destilación. Los pasos a seguir en la transformación de biomasa a etanol son los siguientes (Elías Castells, 2005):

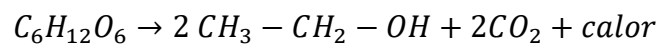
- Pre calentamiento de la biomasa

0. INTRODUCCIÓN

- Cocción e hidrólisis: mezcla, en caliente, de agua con ácido (sulfúrico o clorhídrico). La hidrólisis puede ser química o enzimática.
- Fermentación alcohólica: consiste en la transformación de la glucosa en etanol por la acción de microorganismos, produciendo, en condiciones anaerobias, etanol y gas carbónico.
- Separación y purificación del etanol.

En el caso de la biomasa, en primer lugar, el almidón se transforma en maltosa, posteriormente ésta se transforma en glucosa/fructosa y finalmente se obtiene el etanol. El etanol debe someterse a un proceso de destilación, donde se purifique.

El proceso es una compleja sucesión de reacciones que puede reducirse a:



Según esta reacción química, 1 kg de glucosa genera 0,51 kg de etanol y 0,49 kg de anhídrido carbónico, aunque en la práctica los rendimientos reales de etanol son menores.

Distintos investigadores (Chandra et al., 2012; Naik et al., 2010; Perry, 2010) han llevado a cabo la fermentación alcohólica empleando varios tipos de biomasa. En la Tabla 0-5 se recoge el rendimiento en etanol obtenido empleando distintas materias primas biomásicas lignocelulósicas.

Tabla 0-5: Rendimiento de producción de etanol a partir de distintas materias primas lignocelulósicas renovables [Fuente: Chandra et al., 2012].

Biomasa	Rendimiento en etanol, L/tonelada de biomasa seca
<i>Bagazo de caña de azúcar</i>	424
<i>Rastrojo de maíz</i>	428
<i>Paja de arroz</i>	416
<i>Paja de trigo</i>	386
<i>Residuos forestales</i>	310
<i>Serrín</i>	382

- **Digestión anaerobia**

Se trata de un proceso adecuado para la valorización de residuos agrícolas, ganaderos y urbanos, así como para la estabilización de fangos procedentes del tratamiento de aguas residuales urbanas. Se trata de un proceso biológico que convierte materiales de desecho en biogás (Mathew et al., 2015). El biogás generalmente se compone de metano (35-40%) y dióxido de carbono (60%). También se compone de otros gases como el amoníaco, sulfuro de hidrógeno, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono (CO) (Sun et al., 2015).

La digestión anaerobia tiene ventajas ya que fomenta una menor liberación de olor por parte de los desechos, reduce el número de patógenos presentes en ellos y permite el uso de los desechos orgánicos digeridos como estiércol o fertilizante (Igliński et al., 2015).

Esta tecnología requiere de una etapa previa de acondicionamiento del residuo, que normalmente consiste en una separación mecánica y una adecuación del tamaño de partícula para intentar evitar los problemas mecánicos que se puedan dar (obstrucciones, incrustaciones en los reactores, etc.) (IDAE, 2011a).

A continuación, en la Figura 0-14 se recoge el esquema completo del proceso de digestión anaerobia.



Figura 0-14: Esquema proceso digestión anaerobia. [Fuente: elaboración propia a partir de IDAE, 2011a].

La digestión anaerobia está caracterizada por la existencia de varias fases consecutivas diferenciadas en el proceso de degradación del sustrato (término genérico para designar, en general, el alimento de los microorganismos), interviniendo 5 grandes poblaciones de microorganismos (hidrolíticas-acidogénicas, acetogénicas, homoacetogénicas, metanogénicas hidrogenófilas y metanogénicas acetoclásticas). Estas poblaciones se caracterizan por diferentes velocidades de crecimiento y diferente sensibilidad a cada compuesto intermedio como inhibidor. Esto implica que cada etapa presentará diferentes velocidades de reacción según la composición del sustrato y que el desarrollo estable del proceso global requerirá de un equilibrio que evite la acumulación de compuestos intermedios inhibidores o la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV), que podría producir una bajada del pH. Para la estabilidad del pH es importante el equilibrio CO₂-bicarbonato.

Para hacer posible algunas reacciones es necesaria la asociación sintrófica entre bacterias acetogénicas y metanogénicas, creando agregados de bacterias de estas diferentes poblaciones.

Lo anterior implica que las puestas en marcha de los reactores sean, en general, lentas, requiriendo tiempos que pueden ser del orden de meses.

En general, la velocidad del proceso está limitada por la velocidad de la etapa más lenta, la cual depende de la composición de cada residuo. Para sustratos solubles, la fase limitante acostumbra a ser la metanogénesis, y para aumentar la velocidad la estrategia consiste en adoptar diseños que permitan una elevada concentración de microorganismos acetogénicos y metanogénicos en el reactor. Con esto se pueden conseguir sistemas con tiempo de proceso del orden de días. Para residuos en los que la materia orgánica esté en forma de partículas, la fase limitante es la hidrólisis, proceso enzimático cuya velocidad depende de la superficie de las partículas. Usualmente, esta limitación hace que los tiempos de proceso sean del orden de semanas, de dos a tres. Para aumentar la velocidad, una de las estrategias es el pretratamiento para disminuir el tamaño de partículas o ayudar a la solubilización (maceración, ultrasonidos, tratamiento térmico, alta presión, o combinación de altas presiones y temperaturas (IDAE, 2011b)). En la Figura 0-15 se recoge un esquema de las distintas fases que se dan en la fermentación anaerobia.

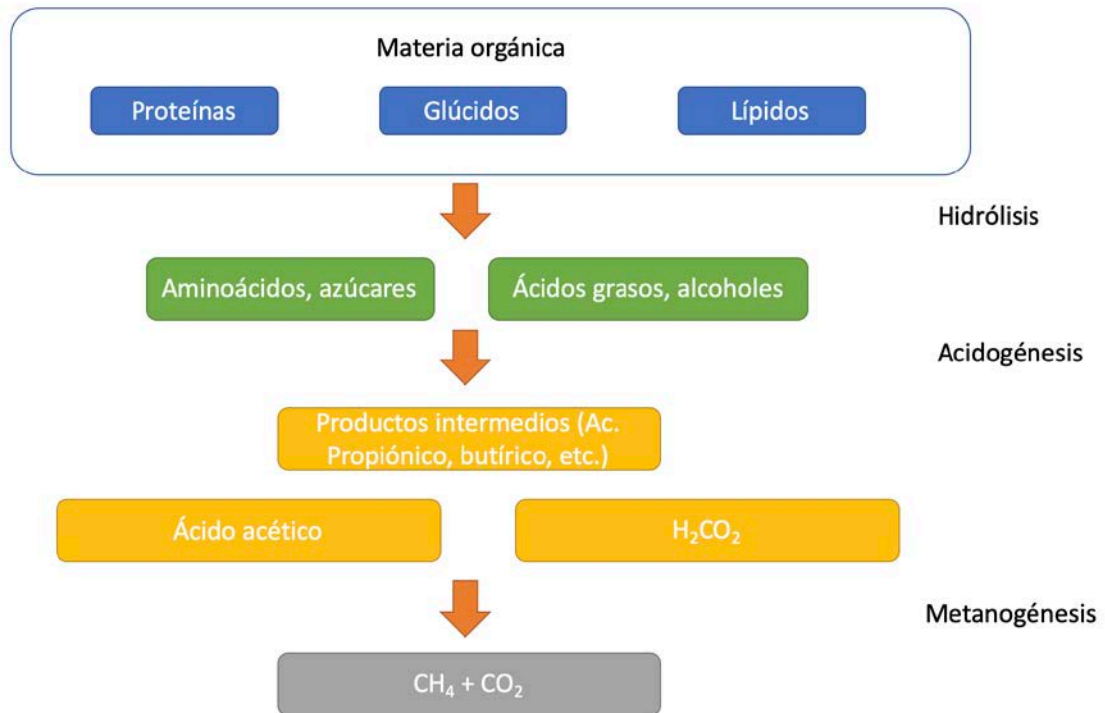


Figura 0-15: Fases de la fermentación anaerobia. [Fuente: IDAE, 2011b].

0.2.2.3. Otras vías de valorización.

Además de la valorización energética, existen otras vías de valorización. A continuación, se exponen algunas de ellas.

- **Obtención de compuestos químicos de interés**

Existe la posibilidad de obtener compuestos químicos de interés a partir de materiales biomásicos residuales (Arancon et al., 2013). En concreto, los desechos agrícolas y forestales son un recurso muy abundante que puede ser utilizado en procesos de fraccionamiento catalítico reductor para obtener productos aromáticos. Este proceso tiene 3 etapas principales (Paone et al., 2020):

1. Extracción de la lignina: se extrae la lignina mediante alcoholes de cadena corta (entre uno y cuatro carbonos) o éteres cíclicos (principalmente dioxano). El uso de disolventes orgánicos permite la solubilización efectiva de la lignina, preservando su estructura nativa.
2. Despolimerización: se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores redox-activos. El fraccionamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 250 °C durante 2-6 horas. Los catalizadores más empleados son

los metales nobles sobre un soporte de carbono u otros catalizadores típicos de hidrogenación, siendo los más típicos el Pd/C y el Ru/C.

3. Estabilización reductora: la actividad de los catalizadores redox es fundamental en la estabilización reductiva de los fragmentos de lignina, suprimiendo las reacciones de repolimerización y la formación de productos de lignina condensados, aumentando así el rendimiento global de monómero.

Las unidades fenólicas obtenidas pueden utilizarse posteriormente como materias primas para la preparación de productos químicos aromáticos, combustibles de base biológica, polímeros y fármacos.

- **Obtención de materiales de construcción**

Otra vía de valorización consiste en la creación de nuevos materiales para construcción a partir de residuos agrícolas e industriales. El objetivo principal es obtener unos materiales con mejores propiedades que los ya conocidos y disminuir el impacto ambiental de las actividades que generan este tipo de residuos.

Existen distintos estudios que se centran en el aprovechamiento de residuos como los generados en la depuración de aguas residuales (Martínez-García et al., 2012), residuos procedentes de la elaboración del aceite de oliva (Cotes Palomino et al., 2016), residuos de grano de café (Eliche-Quesada et al., 2011) y residuos de la industria cervecera (Cotes-Palomino et al., 2016), entre otros. A partir de esos residuos se han elaborado ladrillos, espumas cerámicas y áridos ligeros.

Al introducir residuos en la composición de estos nuevos materiales, se reduce la resistencia mecánica de los mismos, aunque mejoran notablemente su capacidad como aislante térmico. Las condiciones de operación influyen también notablemente en las propiedades finales del producto (Eliche-Quesada et al., 2011).

- **Obtención de biodiesel por transesterificación**

La transesterificación es una reacción mediante la cual los triglicéridos reaccionan con un alcohol primario, dando lugar a ésteres metílicos y glicerina. Los alcoholes más utilizados son el etanol y el metanol.

Los ésteres son los que se aprovechan como biodiesel, mientras que la glicerina se obtiene como subproducto. Esta reacción se realiza en presencia de un catalizador.

Se pueden usar tres tipos de catalizador: catalizador ácido, básico o enzimático. La Figura 0-16 muestra un esquema del proceso.

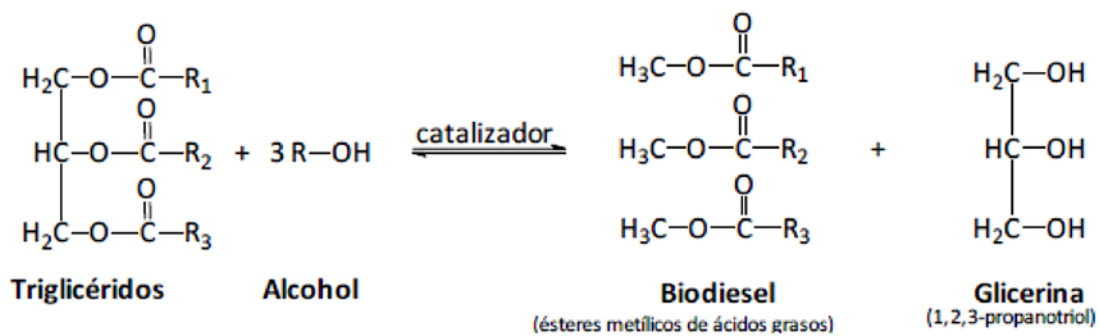


Figura 0-16: Reacción de transesterificación. [Fuente: Barros Piñeiro, 2015].

El proceso se da en una secuencia de tres reacciones en serie consecutivas. En el primer paso se transforman los triglicéridos en diglicéridos. A continuación, estos se transforman en monoglicéridos y finalmente se obtiene la glicerina. En este proceso se producen tres moléculas de ésteres metílicos.

Estas reacciones son reversibles, por lo que es adecuado utilizar una relación estequiometría con exceso de alcohol, para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia el producto deseado. Dicha relación molar no afecta a los índices de acidez, saponificación. Si la cantidad de alcohol es muy elevada puede perjudicar la correcta separación de la glicerina, lo que disminuiría la conversión de los ésteres. Las relaciones más empleadas actualmente es 1:6 a 1:9 (Barros Piñeiro, 2015).

Muchos trabajos se centran en la investigación de las mejores condiciones de operación para la obtención de biodiesel a partir de etanol, así como en la búsqueda de los mejores catalizadores para el proceso. Por ejemplo, Miao et al., (2009) emplearon como catalizador el trifluoroacético. Mediante el uso de esta sustancia, el biodiesel se obtiene sin la necesidad de emplear condiciones de temperatura y presión extremas. La pureza del éster metílico obtenido fue de 98,4%. Naem et al. (2021) desarrollaron un catalizador heterogéneo de carbón activado derivado de mazorcas de maíz y KOH para producir biodiesel a partir de aceite vegetal de desecho. Para la síntesis del biodiesel utilizaron una temperatura de 45 °C durante 1 hora, obteniendo un rendimiento del 97,8%.

0.3. PRETRATAMIENTOS DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS MEJORADOS.

0.3.1. Pretratamientos disponibles para la mejora de las propiedades combustibles

A la hora de utilizar los residuos biomásicos en aplicaciones energéticas, estos suelen presentar una serie de problemas, como son la baja densidad y el alto contenido en humedad. La baja densidad implica que estos materiales ocupan un volumen elevado y, por tanto, los costes de almacenamiento y transporte son más elevados.

Para que la biomasa tenga las características óptimas para su valorización como combustible se deben de llevar en muchos casos una serie de pretratamientos previos. Estos tratamientos se suelen realizar antes de la fase de transporte, con el fin de reducir los costes del mismo.

Algunos de los pretratamientos que se llevan a cabo con frecuencia son (Agencia Extremeña de la Energía, 2020):

- Reducción de la granulometría: consiste en la homogenización y reducción del tamaño de la biomasa, dando la posibilidad de un transporte y almacenaje más sencillo y económico. Para este fin se utilizan sistemas de astillado, triturado, molienda, cribado, tamizado y disgregación.
- Reducción de la humedad: se consigue mediante secado. Se trata de la fase más costosa de las transformaciones previas. Existen dos formas de secado distintas: secado natural y secado forzado. El secado natural es ideal para zonas con clima mediterráneo o continental y cuando la humedad de la materia prima sea elevada (>30%). Por el contrario, el secado forzado es mucho más costoso y solo es necesario para algunos usos finales como la producción de pellets.
- Densificación o compactación de la biomasa: consiste en reducir el volumen de la biomasa. De este modo, se consigue minimizar el coste de transporte y almacenaje y se evita la degradación por fermentación. En este proceso

existen varias alternativas como son el pelletizado y briquetado o el empacado.

- Eliminación de componentes no deseados: consiste en eliminar residuos extraños, como metales, plásticos, piedras. Se aplican técnicas de cribado, separación por gravedad, imanes, triaje manual, etc.

Existen otras posibilidades de pretratamiento como son la torrefacción y el lavado con agua o químicos. Estos dos métodos se desarrollan en mayor profundidad en los siguientes apartados, ya que han sido empleados para mejorar las propiedades del residuo proveniente de los invernaderos estudiado en la presente Tesis Doctoral.

0.3.2. Torrefacción

La torrefacción es un tratamiento termoquímico de la biomasa que se produce a temperaturas de entre 200 y 300°C en ausencia de O₂ que produce cambios beneficiosos en la composición de la biomasa: reducción del contenido en fibras, aumento del poder calorífico y resistencia a la degradación (Ru et al., 2015). En ese rango de temperatura, prácticamente todo el contenido energético del material permanece constante y la pérdida de masa que sufre el material es limitada.

La biomasa torrefactada es hidrofóbica, resistente a la biodegradación y apta para el almacenamiento. Además, la homogeneidad y el poder calorífico de la biomasa torrefactada son mejores con respecto a la materia prima nativa. Otra ventaja importante de la biomasa torrefactada es que resulta más fácilmente molturable, lo que conlleva un menor gasto energético en este sentido. El cambio en las propiedades de la biomasa depende en gran medida de la temperatura de tratamiento y del tiempo de residencia. Un aumento en la temperatura o el tiempo de la torrefacción aumenta la pérdida de masa, por lo que es importante encontrar las condiciones óptimas de torrefacción en las que la pérdida de masa no sea muy elevada y su poder calorífico aumente lo máximo posible (Simonic et al., 2020). Por otra parte, se eliminan en el proceso la humedad y los compuestos volátiles de bajo poder calorífico, disminuyendo así las relaciones H/C y O/C de los materiales (Sabil et al., 2013). La disminución de estas ratios implica un aumento del poder calorífico de la muestra.

Este tratamiento puede aplicarse a un amplio rango de materiales orgánicos y generar ventajas en su conservación y propiedades para usos tanto energéticos como en aplicaciones en nuevos materiales (Sabil et al., 2013).

A continuación, en la Tabla 0-6, se muestra la mejora en el poder calorífico experimentada por distintos materiales torrefactados a distintas temperaturas. Además, recoge el poder calorífico medio del carbón.

Tabla 0-6: Efecto de la torrefacción sobre distintos materiales biomásicos en distintas condiciones de operación. [Fuente: Negi et al., 2020].

Biomasa	Condiciones de torrefacción	Rendimiento másico (%)	Rendimiento energético (%)	Densidad energética	Poder calorífico superior (MJ/kg)
Carbón					25-35
Paja de trigo	<i>Sin tratamiento</i>				16,5
	200 °C, 720 min	76,2	90,7	1,19	19,5
	225 °C, 720 min	73,6	95,5	1,29	20,9
	250 °C, 720 min	55,5	76,7	1,38	22,6
Residuos de árbol de eucalipto	<i>Sin tratamiento</i>				18,1
	250 °C, 60 min	74,0	84,7	1,14	20,8
	275 °C, 60 min	69,0	82,1	1,18	21,7
	300 °C, 60 min	54,0	69,5	1,28	23,5
Cáscara de nuez	<i>Sin tratamiento</i>				18,7
	250 °C, 20 min	72,0	84,9	1,17	22,0
	300 °C, 20 min	54,1	71,3	1,31	24,6
Bagazo de caña de azúcar	<i>Sin tratamiento</i>				16,5
	200 °C, 60 min	79,3	97,7	1,23	20,3
	250 °C, 60 min	70,0	94,3	1,34	22,0
	300 °C, 60 min	52,3	76,1	1,45	24,0

0. INTRODUCCIÓN

Biomasa	Condiciones de torrefacción	Rendimiento másico (%)	Rendimiento energético (%)	Densidad energética	Poder calorífico superior (MJ/kg)
Astillas de madera de pino	<i>Sin tratamiento</i>				19,4
	200 °C, 20 min	91,8	96,4	1,05	20,3
	250 °C, 20 min	85,6	93,2	1,08	21,1
	300 °C, 20 min	65,9	78,1	1,18	22,9
Castaña	<i>Sin tratamiento</i>				17,6
	225 °C, 20 min	87,4	98,4	1,12	19,9
	250 °C, 20 min	75,7	89,4	1,18	20,8
	275 °C, 20 min	68,6	83,2	1,21	21,4
Cáscara de arroz	<i>Sin tratamiento</i>				14,1
	200 °C, 60 min	69,0	80,0	1,15	16,5
	250 °C, 60 min	67,0	82,0	1,22	17,6
	300 °C, 60 min	57,0	77,0	1,35	19,3
Tallo de algodón	<i>Sin tratamiento</i>				18,2
	200 °C, 60 min	75,5	85,0	1,12	19,0
	250 °C, 60 min	56,3	75,0	1,33	22,5
	300 °C, 60 min	44,0	65,0	1,47	24,7
Tallo de madera	<i>Sin tratamiento</i>				19,7
	225 °C, 60 min	91,2	92,2	1,01	20,1
	275 °C, 60 min	75,7	80,9	1,06	21,2
	300 °C, 60 min	57,5	68,2	1,18	23,6
Hojas de palma aceitera	<i>Sin tratamiento</i>				22,5
	200 °C, 30 min	89,2	97,1	1,08	24,5
	250 °C, 30 min	78,5	92,7	1,18	26,6
	300 °C, 30 min	60,4	78,2	1,29	29,2
Eucalyptus globulus	<i>Sin tratamiento</i>				18,7
	245 °C, 22 min	83,9	89,3	1,06	19,9
	255 °C, 22 min	75,4	81,3	1,07	20,3
	265 °C, 22 min	66,3	73,4	1,10	20,7

Como puede observarse, el proceso de torrefacción permite obtener valores de poder calorífico similares a los del carbón. Además, las condiciones óptimas de torrefacción dependen en gran medida del material de partida empleado.

0.3.3. Lavado del material

El pretratamiento de torrefacción tiene como principal inconveniente que incrementa el porcentaje de ceniza y especies metálicas alcalinas y alcalinotérreas presentes en la biomasa, lo que tiene unas connotaciones negativas a la hora de aprovechar el material energéticamente. Por ejemplo, en el caso de la valorización energética mediante pirólisis, si el material de partida tiene un alto contenido en inorgánicos, se favorece el craqueo catalítico de algunos compuestos de interés, transformándolos en moléculas más pequeñas (Zhang et al., 2019). La eliminación de estos elementos mejora eficazmente los productos obtenidos en la pirólisis de la biomasa (Karnowo et al., 2014).

Para solucionar esto, el lavado del material antes de su aprovechamiento energético es una alternativa muy atractiva. Consiste en sumergir durante un determinado tiempo el material en una disolución acuosa. El lavado puede llevarse a cabo mediante distintas sustancias químicas ácidas diluidas como ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico o el ácido acético (Zhang et al., 2018). Chen et al., (2020) realizaron un lavado con ácido clorhídrico mediante el que se eliminó el 98% de los metales. Por otra parte, el lavado también puede ser llevado a cabo mediante agua (Chen et al., 2021) o mediante la fracción acuosa del bio-aceite sintetizado a partir de biomasa (Chang, 2020).

El lavado con agua es muy simple y efectivo para eliminar inorgánicos solubles en agua como el K, Na, Cl y S pero no es efectivo para la eliminación de minerales no solubles como el SiO_2 , MgO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 (Deng et al., 2013). Por su parte, el lavado ácido es eficaz para la eliminación de casi todos los minerales, tanto los solubles como los no solubles en agua. Sin embargo, una de las principales desventajas del lavado con ácido cuando se usa el sulfúrico, clorhídrico, fosfórico o nítrico, es que se introducen en la biomasa elementos indeseables como S, Cl, P y N (Oberberger et al., 1997). En comparación con los lavados con agua o ácidos, el lavado con bio-aceite

ligero, es decir, el que utiliza la fracción acuosa del bio-aceite obtenido en la pirólisis rápida, es más atractivo desde el punto de vista económico y medioambiental. El aceite ligero es una mezcla de agua (60,5%), acético (30,1%) y otras sustancias orgánicas y por ellos ofrece los beneficios de los lavados con agua y ácido.

Existen trabajos en los que se combina el pretratamiento de torrefacción y de lavado con agua para mejorar las propiedades de la biomasa (Vamvuka et al., 2020; Zhang et al., 2019). La combinación de ambos tratamientos genera materiales con una composición cercana al lignito. Además, facilita la manipulación, alimentación, reactividad y rendimiento de los combustibles. Se demostró que el material tenía una propensión menor a la formación de escorias y ensuciamiento de los equipos tras el tratamiento de lavado. El valor del poder calorífico superior aumento de 15,59 hasta 18,27 MJ/kg. Además, la energía de activación de las muestras lavadas era menor.

0.4. ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS MEDIANTE EL USO DE RESIDUOS AGRÍCOLAS.

0.4.1. Introducción a la eliminación de metales de efluentes acuosos

La calidad del agua es un factor crucial en el bienestar humano. Existen aún multitud de lugares en el mundo en los que el suministro de agua es de baja calidad y el saneamiento de las aguas no lo suficientemente eficaz. Como consecuencia, las enfermedades que se relacionan con la calidad del agua están aumentando en los últimos años.

Existen multitud de sustancias que producen la contaminación de las aguas, siendo una de las más importantes la contaminación por metales pesados. Los más habituales son el níquel, manganeso, plomo, cromo, cadmio, cinc, hierro y mercurio (Ronda, 2016).

La entrada de estos metales al ciclo hidrológico se debe a distintas fuentes. Por un lado, existen emisiones de tipo litogénico o geoquímico, es decir, emisiones que se generan a partir de la erosión de minerales que son arrastrados por el agua. Sin embargo, la mayor parte de las emisiones son de origen antropogénico, debido a la actividad humana. Algunas de las actividades que generan emisiones de metales pesados son la minería, los procesos industriales y los residuos domésticos (Dionisio, 2012).

0.4.1.1. Definición de metal pesado

Hoy día no existe una definición universalmente aceptada del término “metal pesado”. Desde el punto de vista químico, los metales pesados son elementos que poseen un peso atómico comprendido entre 63,55 (Cu) y 200,59 (Hg), presentan un peso específico superior a 4 g/cm³ y una densidad igual o superior a 5 g/cm³, excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos. Una característica de los metales pesados es que presentan una gran toxicidad, dependiendo del tipo de especie que forman en un determinado medio y la concentración a la que se encuentren.

En función de su naturaleza, se distinguen dos grupos de metales pesados:

0. INTRODUCCIÓN

- Oligoelementos o micronutrientes: los que necesitan las plantas y animales en cantidades muy pequeñas o cantidades traza y que son necesarios para su ciclo vital. Este tipo de metales son tóxicos cuando se supera el nivel umbral (B, Ni, Mn).
- Metales pesados sin función biológica determinada: producen disfunciones en el funcionamiento de los organismos. Son altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos.

En resumen, podrían definirse como metales pesados, aquellos que están potencialmente presentes en ciertos vertidos industriales, que presentan una cierta masa atómica (aunque también se incluye algún semimetal (arsénico) y aún algún metaloide (selenio)), con posibles efectos ambientales adversos y que, por tanto, deben ser controlados en sus descargas finales a los cauces receptores (Fernández-González, 2020).

0.4.1.2. Presencia de metales pesados en medios acuosos

La concentración de metales pesados en medios acuosos procedentes de la meteorización química de las rocas se encuentra en un estado estacionario a escalas cortas de tiempo. Sin embargo, las emisiones de origen antropogénico están dando lugar a un aumento continuo de la concentración de algunos de estos metales.

Existen distintas fuentes antropogénicas de metales pesados, siendo algunas de las más relevantes las siguientes (Xavier Domènech, 2006):

- Extracción de minerales: fuente de emisión de metales como As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn, por la presencia de los mismos en los subproductos de la explotación minera y el propio mineral.
- Fundición: emiten principalmente As, Cd, Pb y Tl. Emiten los metales principalmente a la atmósfera en forma de pequeñas partículas sólidas.
- Industria metalúrgica: se generan residuos sólidos y en forma de aerosol que contienen Cr, Cu, Mn, Pb, Sb y Zn.
- Otras industrias: como por ejemplo las industrias electrónica, de recubrimientos metálicos, pinturas, materiales plásticos, catalizadores y electrodos. Estas industrias emiten principalmente Cu, Sn, Cr, Cd, Ni, Hg, Pt, Ru, Pd, As, Sb, Se, Mo y Zn.

0. INTRODUCCIÓN

- Gestión de residuos: la incineración de residuos urbanos, los lixiviados de los vertederos y los lodos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales generan importantes emisiones de Cr, Cu, Mn, Ni y Pb.
- Corrosión metálica: este fenómeno natural que sufren los materiales expuestos al medio ambiente generan la emisión de Fe (materiales de construcción), Cu y Pb (tuberías), Cr, Ni y Co (acero), Cr y Pb (pinturas), etc.
- Agricultura y ganadería: los alimentos de diferentes animales contienen metales como el As, Cu y Zn. Estos metales emergen como residuo de la explotación animal. Los fertilizantes a base de fosfatos y materiales fitosanitarios también generan emisiones de elementos como el As, Cu, Mn, Pb y Zn.
- Industria forestal y maderera: este tipo de industria emite principalmente As, Cr y Cu, que se emplean para preservar distintos materiales.
- Quema de combustibles fósiles: se producen emisiones de Cd, Zn, As, Sb, Se, Cu, Mn y V, que están presentes en el combustible y se emiten en las cenizas de combustión.

De todas estas fuentes, las más notables son las aguas residuales de origen doméstico, las plantas térmicas, las fundiciones y las acerías (Caviedades Rubio, 2015).

De entre todos los metales pesados, se profundizará en el estudio del cobalto, ya que se trata de un metal que ha demostrado tener un poder catalítico en la producción de biocombustibles a partir de biomasa (Liu et al., 2017).

0.4.1.3. Caracterización del cobalto. Toxicidad y aplicaciones.

El cobalto (Co) es un elemento químico metálico con número atómico de 27 y una masa atómica de 58,93. El cobalto es similar al hierro y al níquel, tanto en estado libre como combinado, que son sus elementos colindantes en la tabla periódica.

Se encuentra disperso en la naturaleza, formando aproximadamente el 0,001% del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre. También se encuentran presentes en meteoritos, estrellas, en el mar, en aguas dulces, animales, suelos y en el fondo del océano. Además, trazas de cobalto están presentes en minerales de distintos

elementos como el Fe, Ni, Cu, Ag, Mn y Zn. Los minerales de cobalto más frecuentes son los óxidos, sulfuros y arseniuros.

En cuanto a sus aplicaciones más importantes están la preparación de aleaciones resistentes al desgaste y la corrosión, incluso a temperaturas elevadas, las aleaciones magnéticas, aleaciones para máquinas y herramientas, sellos vidrio a metal y la aleación dental y quirúrgica llamada vitalio (65% cobalto, 25% cromo, 6% molibdeno y otros elementos minoritarios como el hierro y el níquel).

Las plantas y los animales necesitan cantidades pequeñas de cobalto. Su isótopo radiactivo producido artificialmente, cobalto-60, se utiliza mucho en la industria, la investigación y la medicina.

El cobalto es un elemento ferromagnético y se parece al hierro y al níquel en propiedades como la dureza, resistencia a la tensión, capacidad de uso en maquinaria, propiedades térmicas y comportamiento electroquímico. Al metal no lo afectan el agua ni el aire en condiciones normales, y lo atacan con rapidez el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico; pero el ácido fluorhídrico, el hidróxido de amonio y el hidróxido de sodio lo atacan lentamente.

El cloruro, nitrato y sulfato de cobalto (II) se forman por la interacción del metal, óxido, hidróxido o carbonato con el ácido correspondiente. Hay tres óxidos principales de cobalto: el cobaltoso gris, CoO ; el cobáltico negro, Co_2O_3 , formado al calentar compuestos a baja temperatura en exceso de aire, y el cobaltósico, Co_3O_4 , el óxido estable, que se forma cuando las sales se calientan al aire a temperaturas que no excedan de 850°C . Las sales más comunes de cobalto son derivadas del cobalto (II); el estado de valencia mayor solo se encuentra formando compuestos de coordinación. La vitamina B12 es un compuesto de coordinación del cobalto que se encuentra en la naturaleza y es muy importante. Los compuestos de cobalto tienen gran variedad de aplicaciones industriales, incluso se usan como catalizadores, y en agricultura para remediar la deficiencia de cobalto en el suelo y en la vegetación natural. (Earnshaw, 1997; Emsley, 2001).

- **Efectos del cobalto sobre la salud**

El cobalto es un metal que está ampliamente dispersado en el medio ambiente. Por ello, el ser humano puede estar expuesto al cobalto cuando respira bebe agua e

ingiere alimentos. El contacto cutáneo con suelo o agua que contenga cobalto puede también aumentar la exposición.

El cobalto es beneficioso para los seres humanos cuando se encuentra formando parte de la vitamina B12, que es esencial para su salud. De hecho, el cobalto se emplea en los tratamientos para la anemia en mujeres embarazadas, ya que fomenta la generación de glóbulos rojos en el cuerpo humano.

En cualquier caso, una concentración alta puede ser perjudicial para la salud. Por ejemplo, si se respira aire con alto contenido en cobalto, pueden producirse efectos adversos en los pulmones como asma y neumonía.

Los suelos cercanos a minas y fundiciones pueden contener una alta cantidad de cobalto. Si las plantas crecen en suelos próximos a estas actividades industriales, pueden acumular este metal sobre todo en las partes comestibles como son los frutos y las semillas. En consecuencia, el ser humano puede sufrir problemas de salud como consecuencia de la ingestión de estos productos.

Los principales efectos del cobalto sobre la salud humano cuando se ingiere en altas cantidades son vómitos y náuseas, problemas de visión, problemas de corazón o daño del tiroides.

Otros efectos sobre la salud se producen debido a la radiación generada por los isótopos radiactivos del cobalto. En este caso los efectos nocivos son esterilidad, pérdida de pelo, vómitos, sangrado, diarreas, coma e incluso la muerte. (Copius Peereboom y Reijnders, 1989).

- **Efectos ambientales del cobalto**

El cobalto es un elemento que se encuentra de manera natural en el medio ambiente y está presente en el aire, agua, suelo, rocas, animales y vegetales. Sin embargo, las fuentes antropogénicas liberan pequeñas cantidades en el medio ambiente que generan una acumulación de este elemento en el medio.

Por otra parte, los isótopos radiactivos del cobalto no se encuentran de forma natural en el medio ambiente. Estos isótopos son liberados por las plantas de energía nuclear. Sin embargo, este tipo de isótopos tienen una vida media

relativamente corta, por lo que no son especialmente peligrosos para el medio ambiente.

Los suelos y aguas cercanos a las minas o fundiciones pueden contener altas concentraciones de cobalto. Los animales y las plantas pueden ingerir estas cantidades del metal y puede tener efectos adversos sobre su salud. Por otra parte, el cobalto se acumula en los cuerpos de animales y plantas y puede llegar a afectar a los seres humanos que consuman estos alimentos. En cualquier caso, el cobalto no es uno de los metales pesados que sufre una gran biomagnificación en la cadena alimentaria, ya que los alimentos que consumimos no suelen contener altas concentraciones de cobalto (Copius Peereboom y Reijnders, 1989; Wright, 2003).

0.4.1.4. Tratamientos convencionales para la eliminación de metales pesados

Se han empleado diferentes tecnologías con el objetivo de eliminar el contenido de metales pesados presentes en aguas. Algunos de estos tratamientos han sido la coagulación-floculación, la precipitación química, el intercambio iónico, la adsorción, la ósmosis inversa y la electrodiálisis. Estos tratamientos son efectivos para disoluciones con altas concentraciones de metales pesados.

Según Caviedes Rubio et al., (2015), las principales técnicas para la eliminación de metales pesados en aguas residuales son la filtración por membranas, la electrodiálisis, el intercambio iónico, la precipitación química, la fotocatalisis y la adsorción. A continuación, se describe en que consiste cada una de ellas.

- **Filtración por Membranas:** esta técnica consiste en imponer una barrera física semipermeable. Esta barrera impide el paso de las moléculas a través de ella de manera selectiva. La separación se produce por diferencia de presión. Esta tecnología tiene como principal desventaja su alto coste. Además, las membranas son sensibles a la presencia de micro-organismos y a la presencia de ciertos agentes químicos. En cuanto a sus ventajas cabe destacar que se requiere poco espacio para este tipo de instalaciones y su operación es muy sencilla (Mack et al., 2004). Existen multitud de estudios sobre la retención de metales pesados mediante membranas. Por ejemplo, Moradi et al., (2020) empleó membranas funcionalizadas con curcumina para la eliminación de distintos iones metálicos como el Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} . Por su parte, Bouranne et al., (2008) emplearon una membrana de

nanofiltración para la eliminación de plomo y cobalto. Descubrieron que la eliminación de plomo no se veía afectada por la presencia de cobalto. Sin embargo, la eliminación de cobalto si se vio afectada por la presencia de plomo. El cobalto se eliminó más que el plomo a igualdad de concentración y la diferencia se veía magnificada cuanto mayor era el pH.

- **Electrodiálisis:** es un proceso de eliminación de componentes iónicos empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante. En el campo de la aplicación de la electrodiálisis para la eliminación de metales pesados de medios acuosos se pueden encontrar diversos estudios (Mohammadi et al., 2005). Numerosos trabajos emplean esta tecnología para la eliminación de metales. Peng et al., (2003) emplearon la electrodiálisis combinada con la precipitación química para eliminar Cr (VI) de aguas residuales. Esta técnica no fue efectiva para la eliminación de cromo a cuando la concentración del metal era alta. Sin embargo, si fue efectiva en aguas con concentraciones cromo medias. Benvenuti et al. (2014) utilizaron la electrodiálisis para la depuración de aguas el proceso de galvanoplastia que contenían níquel. El tratamiento producía un agua con muy baja conductividad que después podía ser utilizada como agua de enjuague y además una solución concentrada que servía como alimentación del proceso de galvanizado para recuperar el níquel no aprovechado en el proceso.

- **Intercambio iónico:** esta técnica consiste en que los iones disueltos se transfieren a una matriz sólida que libera iones de un tipo diferente, pero con la misma carga. Se ha empleado ampliamente en la eliminación de metales pesados debido a sus ventajas. Tiene una gran capacidad de tratamiento, gran eficiencia y es muy rápida. (Kang et al., 2004). En contrapartida, se trata de una tecnología cara, comparadas con otras como la adsorción. Las resinas sintéticas son más efectivas que las naturales. Existen numerosos estudios en los que se emplean resinas de intercambio iónico para la eliminación de metales pesados. Por ejemplo, Alyüz y Veli, (2009) estudiaron el rendimiento de la resina Dowex HCR S/S para la eliminación de níquel y cinc. Obtuvieron más de un 98% de eficiencia en la eliminación en las condiciones óptimas de operación. Además de las resinas sintéticas, las zeolitas, que son resinas naturales han sido ampliamente utilizadas debido a su bajo coste y su abundancia. Muchos estudios han demostrado la buena

capacidad de las zeolitas para el intercambio de cationes metálicos en diferentes condiciones experimentales (Motsi et al., 2009; Taffarel y Rubio, 2009).

- **Precipitación química:** se trata de uno de los tratamientos más efectivos y extendidos en la industria para la eliminación de metales pesados (Ku y Jung, 2001) ya que es relativamente simple y sus costes no son elevados. Su efectividad depende de varios factores, como el tipo y la concentración inicial de metales pesados presentes, el agente precipitante utilizado y el pH de la solución. En el proceso de precipitación, los químicos reaccionan con los iones para formar precipitados insolubles que pueden ser separados del agua mediante sedimentación o filtración. El agua tratada puede ser reutilizada o vertida al medio. Los tratamientos convencionales de precipitación emplean como agentes precipitantes el NaOH, Ca(OH)_2 o sulfuros (Fu y Wang, 2011). En los procesos de precipitación mediante hidróxidos se recomienda el uso de coagulantes como el alumbre, sales de hierro y polímeros orgánicos, que incrementan la capacidad de retención de metales pesados. Charentanyrak (1999) empleó precipitación y coagulación química para tratar agua contaminada con Zn, Cd, Mn y Mg. Encontró que el pH óptimo de operación era de 9,5 y el agua tratada cumplía con los requisitos establecidos por la legislación.

El empleo de hidróxidos en la precipitación tiene algunas limitaciones. En primer lugar, la precipitación genera grandes volúmenes de lodo de densidad relativamente baja, que puede presentar problemas de desagüe y eliminación. Además, algunos hidróxidos metálicos son anfóteros y esto implica que el pH ideal para precipitar un metal puede poner en disolución a otro metal. Por último, cuando los agentes complejantes están en las aguas residuales, inhibirán la precipitación de hidróxido metálico (Fu y Wang, 2011).

Por otra parte, la precipitación con sulfuros también provoca problemas de operación, ya que los sulfuros metálicos tienden a formar precipitados coloidales que causan algunos problemas de separación en los procesos de sedimentación y filtración. Además, es esencial que el proceso de precipitación con sulfuros se realice en un medio neutro o básico, ya que en medio ácido puede provocar la emisión de humos tóxicos de H_2S .

- **Fotocatálisis:** esta tecnología ha experimentado una creciente atención en los últimos años. Se basa en la irradiación de suspensiones de óxidos

semiconductores, generalmente óxido de titanio, en presencia de los contaminantes que se quieren degradar. Bajo condiciones correctas de iluminación, el fotocatalizador genera pares electrón-hueco que inician los procesos de degradación del contaminante. Ku y Jung (2001) estudiaron la reducción fotocatalítica del cromo (VI) mediante irradiación UV en presencia de óxido de titanio, consiguiendo que prácticamente todo el Cr (VI) se redujera a Cr (III). Por otra parte, Joven-Quintero et al., (2020) probaron la degradación de complejos de cobalto mediante fotocatálisis para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la minería. Se obtuvieron buenos resultados de eliminación, aunque la velocidad del proceso fue lenta.

- **Adsorción:** se trata de un fenómeno de superficie mediante la cual los contaminantes se depositan en la superficie de un sólido de gran superficie porosa. Con esta técnica se logra la eliminación de una amplia variedad de sustancias de manera selectiva, dependiendo del adsorbente. Los carbones activados, arcillas, biopolímeros, perlas de sílice entre otros son algunos de los adsorbentes comúnmente empleados. La adsorción es considerada un método efectivo y económico para la eliminación de metales pesados en el tratamiento de aguas. Este proceso ofrece flexibilidad en el diseño y operación y produce un efluente tratado de alta calidad. Además, el adsorbente puede ser regenerado mediante un proceso de desorción (Ahmad et al., 2020). Los adsorbentes más extendidos para la eliminación de metales son:

o *Carbón activado:* es un adsorbente que presenta gran eficiencia para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en medios acuosos. Esto se debe a estructura amorfa porosa, que le confiere una elevadísima superficie específica y lo convierte en adecuado para adsorber diferentes sustancias. Existen un gran número de estudios que han empleado carbón activo para la eliminación de metales pesados de las aguas (Jusoh et al., 2007; Kung et al., 2008). En los últimos años el carbón activado ha sufrido un aumento de precio debido a la escasez de combustibles fósiles. Algunos investigadores han intentado elaborar carbón activo a partir de materiales carbonosos para la eliminación de metales pesados. Los autores Dias et al., (2007) realizaron una revisión sobre los materiales a partir de los cuales se puede producir

el carbón activo, entre los que figuran los brotes de viñedo, el orujillo de la industrial olivarera, cáscara de yuca, cáscara de nuez y las mazorcas de maíz, entre otros.

○ *Nanotubos de carbono*: Fueron descubiertos por Iijima (1991) y han demostrado tener unas excelentes propiedades y aplicaciones. Los resultados de distintos estudios han demostrado que se trata de un material prometedor para la eliminación de distintos metales como el plomo (Wang et al., 2007), cadmio (Kuo y Lin, 2009), cromo (Pillay et al., 2009), cobre (Li et al., 2010) y níquel (Kandah y Meunier, 2007).

0.4.2. Biosorción como proceso para la eliminación de metales

La biosorción se define como el proceso de captación de metales que se lleva a cabo por un material biomásico, a través de mecanismo fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico.

En un proceso de biosorción existen dos fases: una sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que normalmente es agua), que contiene especies disueltas que van a ser adsorbidas (sorbato). El sorbente tiene que tener afinidad por las especies del sorbato, siendo este último atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. El proceso de biosorción se lleva a cabo hasta que se establece el equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. El proceso de biosorción se resume de manera esquemática en la Figura 0-17. La calidad del material biosorbente vendrá dada por la cantidad de sorbato que puede atraer y retener (Cañizares-Villanueva, 2000).

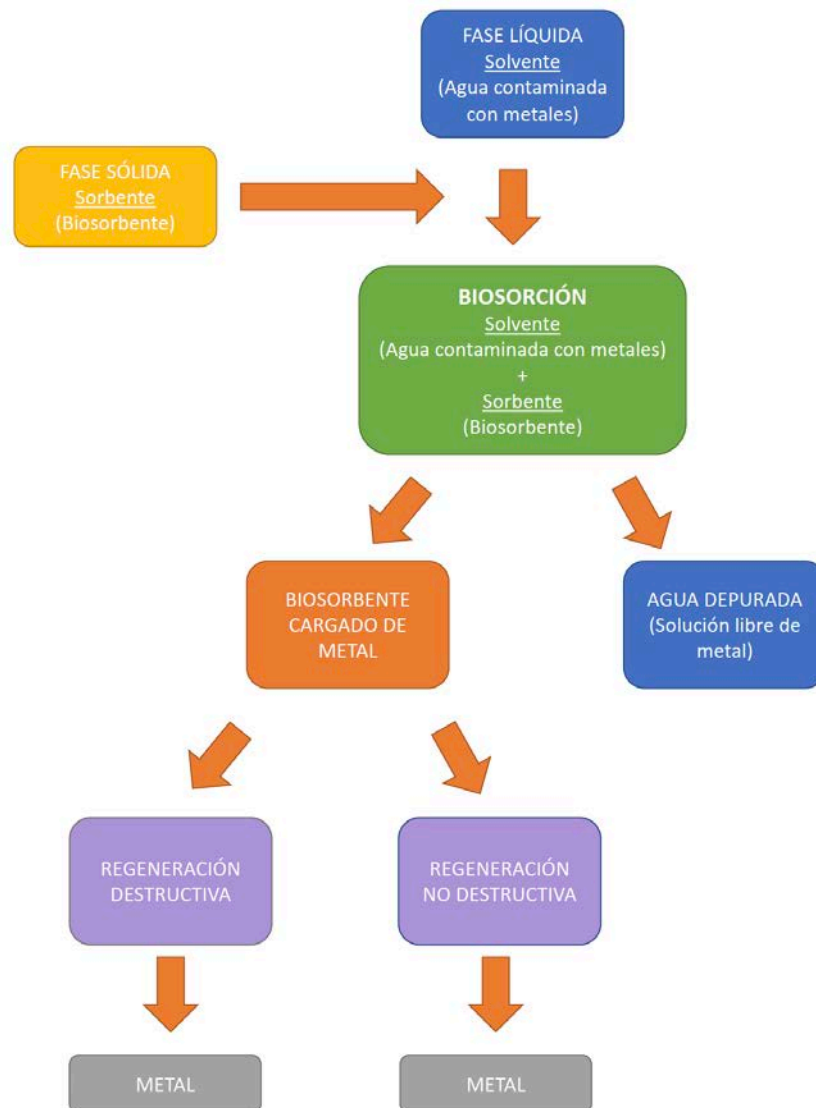


Figura 0-17: Esquema del proceso de biosorción. [Fuente: elaboración propia a partir de Ronda, 2016].

La biosorción presenta ventajas frente a otros tratamientos convencionales para la eliminación de metales (Almendros, 2016; Anastopoulos et al., 2019; Beni y Esmaeli, 2020; Lakshmipathy y Sarada, 2013):

- Es una opción que tiene un bajo coste, ya que los materiales biosorbentes suele ser materiales de desecho o materiales que son muy abundantes en la naturaleza. Además, el proceso no requiere grandes cantidades de reactivos y no consume mucha energía.
- Tiene gran eficacia, sobre todo a concentraciones bajas de metal.

0. INTRODUCCIÓN

- Los materiales biosorbentes puede regenerarse y reutilizarse en ciclos de adsorción-desorción.
- Es posible recuperar el metal tras la regeneración del material biosorbente, en el caso de que se trate de un metal con valor añadido.
- Esta tecnología no genera fangos y el único residuo que se genera después de la biosorción es el biosorbente agotado.
- Es una alternativa para la valorización de residuos biomásicos.
- Suele emplear materiales biosorbentes sin tratamiento previo o con tratamientos muy sencillos. Esto reduce el impacto medioambiental del proceso con respecto al uso de adsorbentes como el carbón activo.
- Estas características hacen que sea un tratamiento idóneo para efluentes con contaminantes a concentraciones bajas y como tratamiento complementario a otras tecnologías convencionales.

Por otra parte, el proceso de biosorción también presenta ciertos inconvenientes que deben ser tenidos en cuenta. Las desventajas más importantes de esta tecnología son (Xu et al., 2019):

- La sustitución de las técnicas convencionales en la industria es muy difícil, ya que son tecnologías que están ampliamente instauradas.
- Las aguas residuales industriales contienen otros compuestos que pueden ocasionar interacciones que modifiquen la capacidad de rendimiento del material biosorbente. Es necesario llevar a cabo estudios concretos con el tipo de agua que se quiere depurar.
- El material biosorbente debe escogerse según la disponibilidad que haya en la zona geográfica donde se vaya a utilizar. Deben escogerse materiales que sean abundantes, fáciles de obtener y que, por tanto, tendrán un reducido coste.
- Los materiales biosorbentes tienen capacidades de adsorción más bajas que los materiales comerciales.
- El material biosorbente puede emitir compuestos orgánicos al agua durante el proceso de retención de metal.

0.4.2.1. Materiales biosorbentes

Se han llevado a cabo multitud de estudios que han demostrado la efectividad de diferentes materiales biosorbentes para la captación de metales pesados. A

continuación, se describen algunos de los adsorbentes sostenibles y de bajo coste más utilizados:

- **Algas:** numerosos investigadores han empleado este material para la retención de metales pesados, arrojando muy buenos resultados en cuanto a su capacidad de biosorción. Por ejemplo, Ibrahim (2011) estudió cuatro especies diferentes de algas para eliminar iones de cobalto, cadmio, cromo y plomo presentes en agua. Estudiaron cómo afectaban al proceso parámetros como el pH, el tiempo de contacto y la dosis de biomasa. Este estudio demostró que las algas marinas probadas constituyen un biomaterial adsorbente muy prometedor, eficiente, barato y biodegradable para reducir la contaminación por metales pesados en el medio ambiente.

- **Residuos agrícolas:** La agricultura genera cantidades considerables de residuos. Se incluyen bajo el concepto de residuo agrícola los residuos del cultivo que no constituyen la cosecha propiamente dicha y aquella parte de la cosecha que no cumple con los requisitos de calidad establecidos para poder ser comercializada. Ejemplos de este tipo de residuos son la paja, los rastrojos, las malezas, los residuos vegetales de explotaciones intensivas, etc. Por ejemplo, Lakshmipathy y Sarada (2013) describe el uso de cáscara de sandía para la eliminación de iones de Ni (II) y Co (II) presentes en disoluciones acuosas. Llevaron a cabo estudios de desorción que revelaron que el material biosorbente podría emplearse en dos ciclos. Las máximas capacidades de biosorción fueron 35,3 y 23,3 mg/g para el níquel y el cobalto, respectivamente. Los iones de níquel mostraron una mayor afinidad y velocidad de adsorción en comparación con el cobalto. La cáscara de sandía mostró ser adecuada para la eliminación de estos iones, pero no lo hace de manera selectiva. Otro ejemplo es el del empleo de hueso de aceituna para la eliminación de cobre presente en las aguas. En este estudio (Calero et al., 2018) se analizaron cuáles eran las mejores condiciones para operar en la biosorción en continuo. Por otra parte, el estudio de Fernández-González et al., (2018) se centró en el empleo de orujillo (residuo proveniente de la industria olivarera) para la eliminación de cobre, plomo, manganeso, cinc, níquel y cromo.

- **Residuos forestales:** Se originan en los tratamientos y aprovechamientos de las masas vegetales, tanto para la defensa y mejora de éstas como para la obtención de materias primas para el sector forestal (madera,

resinas, etc.). Un ejemplo del aprovechamiento de un residuo forestar es la investigación llevada a cabo por Bhatti et al., (2010). Ellos estudiaron la capacidad biosorbente de la biomasa residual de la especie *Citrus reticulata* para la eliminación de iones de plomo y cobalto de disoluciones acuosas. Este material mostró una capacidad relativamente elevada para la retención de los metales. Además, estos investigadores llevaron a cabo un pretratamiento de la biomasa con sosa que mejoró la capacidad de retención del material de manera considerable. Ronda et al., (2014) se centró en el uso de la corteza de pino para la eliminación de plomo (II) y cobre (II) presente en las aguas. Se obtuvieron capacidades de biosorción de 6,05 mg/g para el cobre y 10,04 mg/g para el plomo.

En la Tabla 0-7 se muestran las capacidades máximas de adsorción, en mg/g, de algunos de los adsorbentes de bajo coste investigados para la eliminación de cobalto.

0. INTRODUCCIÓN

Tabla 0-7: Capacidades máximas de adsorción en mg/g de adsorbentes de bajo coste para la eliminación de cobalto. [Fuente: elaboración propia, 2020].

Material	Capacidad máxima de adsorción de cobalto en mg/g	Referencia
<i>Algas</i>		
Chlorella coloniales	9,2	(Jaafari y Yaghmaeiau, 2019)
Sargassum sp.	80,3	(Soleymani et al., 2015)
Sargassum wightii	20,6	(Vijayaraghavan et al., 2005)
J. Rubens	32,6	(Ibrahim, 2011)
P. Capillacea	52,6	(Ibrahim, 2011)
C. Mediterranea	76,2	(Ibrahim, 2011)
G. Oblongata	74,2	(Ibrahim, 2011)
<i>Residuos agrícolas</i>		
Cáscara de avellana	13,9	(Demirbas, 2003)
Corteza de limón	22,0	(Bhatnagar et al., 2010)
Cáscara de almendra	45,5	(Parab et al., 2006)
Médula de coco	12,8	(Ahmadpour et al., 2009)
Residuos de zanahoria negra	5,4	(Güzel et al., 2008)
Cáscara de Garcinia mangostana L	0,3	(Zein et al., 2010)
Cáscara de sandía	23,3	(Lakshmipathy y Sarada, 2013)
Semillas de algarrobo	27,2	(Farnane et al., 2018)
<i>Residuos forestales</i>		
Citrus reticulata	95,5	(Batti et al., 2010)
Polvo de hojas de Eythrina vafriegata orientalis	8,3	(Vijaya Lakshmi et al., 2008)
Residuo de rosas	13,9	(Javeda et al., 2007)
Flor Chrysanthemum indicum	14,8	(Vilvanathan y Shanthakumar, 2015)
Biomasa de girasol	11,7	(Oguz y Ersoy, 2014)

0.4.3. Materiales biomásicos impregnados con metales como catalizadores de procesos termoquímicos

La impregnación de los materiales biomásicos con los metales de transición adecuados ha sido estudiada por distintos investigadores. Meesuk et al., (2013) probaron que esta técnica es efectiva para reducir la emisión de hidrocarburos condensables durante el proceso de pirólisis. Además, los metales le confieren actividad catalítica al material biomásico (Wu et al., 2016).

Entre todos los metales pesados, se escogió el cobalto en la presente Tesis Doctoral para probar la capacidad biosorbente del residuo proveniente de la agricultura bajo plástico. Se escogió este metal ya que ha demostrado ser un elemento que actúa como catalizador en el proceso de obtención de biocombustibles mediante pirólisis a partir de materiales biomásicos.

Un ejemplo del comportamiento catalítico del cobalto fue observado por Yan et al., (2017), que emplearon catalizadores Co-Ca, Ni-Ca y Fe-Ca en la hidrogasificación de carbón a la temperatura de 850 °C. El catalizador que mejores resultados arrojó fue el de Co-Ca, obteniendo una mejora en la cantidad de CH₄ generado en el proceso. Además, mejoraba también el rendimiento del proceso de pirólisis del carbón. Este catalizador era rico en sitios activos y estructuras mesoporosas pero se desactivaba tras el proceso.

Otro ejemplo lo llevaron a cabo los investigadores Cho et al., (2018). Estos autores llevaron a cabo la conversión termoquímica de café molido impregnado con cobalto, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la conversión pirolítica del material. A partir del café molido impregnado obtuvieron un catalizador de biochar con cobalto que posteriormente se empleó en el proceso termoquímico para la obtención de gas de síntesis (CO y H₂). El catalizador redujo la cantidad de nitrofenol que se produjo y maximizó la cantidad del gas de síntesis producido.

Por su parte, Yaman et al., (2018) llevaron a cabo la pirólisis de la cáscara de nuez empleando como catalizador zeolitas impregnadas con níquel o cobalto. Examinaron los efectos del catalizador en el rendimiento y la calidad del bio-aceite,

midiendo la cantidad de compuestos fenólicos en el mismo. La mejora más interesante por la adición del catalizador fue la reducción del contenido en oxígeno de la fracción orgánica y el aumento de productos químicos de interés generados (aromáticos y fenólicos). Sin embargo, el rendimiento en líquido del proceso disminuyó, aumentando el rendimiento de productos gaseosos.

0.5. PIRÓLISIS RÁPIDA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS.

La producción de combustibles alternativos es esencial hoy día. Los bio-aceites obtenidos a partir de biomasa a través de un proceso de pirólisis son una de las alternativas para generar energías limpias. El bio-aceite que se obtiene de compuestos biomásicos lignocelulósicos renovables, se trata de una mezcla compleja de compuestos orgánicos y agua. Es necesario controlar de manera selectiva los mecanismos de pirólisis de biomasa para obtener bio-aceites ricos en compuestos químicos con valor añadido. Los catalizadores microporosos y meroporosos son buenos candidatos para producir compuestos como los hidrocarburos aromáticos y los fenoles (Yaman et al., 2018).

Una de las mayores desventajas del aceite obtenido en la pirólisis de biomasa es que sus propiedades no son tan adecuadas como las del aceite convencional. Suelen tener un alto contenido en aceite, alta acidez y viscosidad y bajo poder calorífico, lo cual no es deseable desde el punto de vista de su aplicación. Además, es más corrosivo, lo cual es negativo para su uso en motores para su transporte según las infraestructuras existentes hoy día. En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios con el fin de desarrollar catalizadores que mejoren la calidad del aceite de pirólisis. Se han empleado catalizadores monofuncionales, bifuncionales con metales nobles y metales no nobles y catalizadores bimetálicos. Los catalizadores con metales no nobles son más económicos. En este sentido, el níquel y el cobalto son dos metales no nobles que han sido ampliamente utilizados en la preparación de catalizadores bimetálicos (Ouedraogo et al., 2020).

0.5.1. Proceso de pirólisis rápida para la producción de biocombustibles líquidos

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, la pirólisis constituye un proceso sostenible y respetuoso con el medio ambiente que se lleva a cabo en el rango de temperatura entre 300 y 700 °C en una atmósfera en ausencia de oxígeno, generando como productos un combustible líquido, un sólido (char) y un gas de síntesis (Lédé, 2010). En el proceso de pirólisis, las cadenas largas de lignina, celulosa y hemicelulosa presente en la biomasa son convertidas en cadenas cortas

de hidrocarburos. Se trata de un proceso muy complejo, ya que la biomasa que se introduce en el proceso presenta estructuras muy variadas. Además, en el reactor ocurren gran cantidad de reacciones de manera simultánea.

La pirólisis rápida es un tipo de pirólisis que favorece la producción de la fracción líquida o bio-aceite. Para ello, la rampa de calentamiento ha de ser rápida y la temperatura alcanzada debe moderada.

Los investigadores destacan como componentes oxigenados mayoritarios en el aceite de pirólisis obtenido el guaiacol, anisol, fenol, eugeno, cresol y ácido acético (Hellinger et al., 2015; McCormick et al., 2015). La presencia de estos compuestos oxigenados aumenta el contenido en oxígeno y la acidez del aceite de pirólisis. Esto supone una disminución del poder calorífico y la viscosidad del mismo (Bhoi et al., 2020; Mohan et al., 2006). Si se eliminan los compuestos oxigenados se logra una reducción de la corrosividad del aceite de pirólisis, haciéndolo más adecuado para su uso en los motores modernos. Los catalizadores son esenciales para obtener un buen rendimiento en bio-aceite, con un contenido bajo en oxígeno y para maximizar el contenido en hidrocarburos.

0.5.2. Principales factores que afectan al proceso de pirólisis rápida

Las condiciones de operación del proceso de pirólisis afectan de manera notable el porcentaje de cada uno de los productos obtenidos y la composición de los mismos. Los parámetros más importantes que afectan el proceso son la composición de la biomasa, el tamaño de partícula de la biomasa (que debe ser inferior a 2 mm), el tipo de catalizador, la temperatura de trabajo, la velocidad de calentamiento, el tiempo y el tipo de gas portador (Bhoi et al., 2020). El factor más importante en el proceso de descomposición térmica es la temperatura y es por ello que la mayoría de los investigadores han llevado a cabo estudios sobre la influencia de este parámetro en el rendimiento en aceite obtenido (Guedes et al., 2017). A continuación, se va a detallar como afectan cada uno de los parámetros mencionados al proceso de pirólisis.

- **Temperatura:**

La temperatura ideal del proceso de pirólisis depende en gran medida de la composición de la biomasa. La biomasa está compuesta por celulosa (40-50%), hemicelulosa (20-40%), lignina (16-33%), extraíbles (0-15%) y cantidades traza de inorgánicos y materia mineral (Kan et al., 2016; Sharma et al., 2015). La celulosa es el componente principal de las paredes celulares de las plantas y las fibras vegetales (40-50%). Es un polisacárido que consiste en moléculas de carbohidratos poliméricos compuestas de largas cadenas de unidades de monosacáridos unidas entre sí por enlaces glucosídicos (Dhyani y Bhaskar, 2018). La hemicelulosa es un polímero natural presente en las paredes celulares de las plantas. Es responsable de conectar las fibras de celulosa y la lignina. Tiene varios biopolímeros heterogéneos, como xilano, y es el segundo polímero orgánico más abundante después de la celulosa (Pereira, 1988; Sun 2010). La lignina es un polímero fenólico reticulado y una red tridimensional compleja responsable de la rigidez de las plantas. La estructura fenólica tridimensional está interconectada por cadenas de tres carbonos llamadas fenilpropanos (McKendry 2002). La composición de la biomasa lignocelulósica determina la temperatura óptima de pirólisis. Por ejemplo, la descomposición de la lignina ocurre a aproximadamente 370–400 °C, mientras que la mayor pérdida de peso de celulosa y hemicelulosa ocurre a aproximadamente 330–370 °C y 200–350 °C, respectivamente (Collard y Blin, 2014; Fan et al., 2017). El análisis termogravimétrico y diferencial (TG-DTA) ha sido empleado para conocer la descomposición térmica de distintos materiales a escala de laboratorio en función de la temperatura. De manera general, se pueden distinguir tres zonas en las curvas termogravimétricas. La primera zona corresponde a la deshidratación de la biomasa, la segunda zona es la descomposición de la biomasa, que se define como zona pirolítica activa, y la tercera zona representa la formación de carbono (rendimiento de carbonización y gas de síntesis) (Iáñez-Rodríguez et al., 2019). La temperatura en la segunda zona, donde la mayoría de la biomasa se descompone, se considera como el rango de temperatura óptimo para el proceso de pirólisis. Muchos investigadores utilizaron TG-DTA para determinar el rango ideal de temperatura de pirólisis de varias biomásas para estudios a escala de laboratorio.

Por ejemplo, Zheng et al. (2018) estudiaron el comportamiento térmico de una biomasa y del polietileno de baja densidad (LDPE) por análisis termogravimétrico.

El estudio reveló que las temperaturas de descomposición del LDPE y la biomasa de pino están en los rangos 400–500 °C y 200–400 °C, respectivamente. En otro estudio, se investigó el comportamiento térmico y las propiedades cinéticas de los residuos de *Jatropha Curcas* (Sharma et al., 2016). Su estudio mostró que la devolatilización máxima se da en el rango de temperaturas comprendido entre 200 y 450 °C.

Boxiong et al. (2007) demostraron que la temperatura de pirólisis influye en el rendimiento de bio-aceite, biochar y syngas. Realizaron la pirólisis de neumáticos en un rango de temperatura de 350–500 °C. Encontraron que el rendimiento de gas de síntesis aumentó de 23,7 a 35,5% en peso, mientras que el rendimiento de bio-aceite disminuyó de 40,5 a 32,1% en peso cuando la temperatura de pirólisis aumentó de 350 a 500 °C. Además, descubrieron que, a temperaturas superiores a 500 °C, el proceso de pirólisis favorece la formación de gas de síntesis.

La temperatura es responsable del importante craqueo térmico de los compuestos de biomasa durante la pirólisis. Por lo tanto, las temperaturas bajas favorecen la formación de bio-aceite, lo que conduce a un menor rendimiento de carbón. Si bien las temperaturas extremas favorecen el segundo craqueo de los vapores, lo que reduce el rendimiento del bio-aceite y aumenta el rendimiento del gas de síntesis (Hanif et al., 2016).

- **Velocidad de calentamiento:**

La pirólisis rápida generalmente se lleva a cabo con un tiempo de residencia corto (aproximadamente 1 s) y una velocidad de calentamiento alta (100-1000 ° C/s) (Iwasaki et al., 2014), lo que conduce a un rendimiento del 75% de los líquidos en comparación con el 30% para la pirólisis lenta. Las velocidades de calentamiento lentas conducen a una falta de craqueo de la biomasa debido al bajo aporte de energía por unidad de tiempo, lo que contribuye a la alta formación de biocarbón y coque (Sharma et al., 2015). En comparación, una alta velocidad de calentamiento reduce el tiempo de exposición de la biomasa a la alta temperatura y limita la interferencia entre las reacciones de craqueo primario y secundario. Además, la velocidad de calentamiento rápido y la condensación de los vapores minimizan las reacciones de descomposición secundaria y aumentan el rendimiento de compuestos livianos y aromáticos (Xiong et al., 2018). En el craqueo primario, la

biomasa se descompone en gases no condensables (CO , CO_2 , H_2O y H_2), hidrocarburos ligeros (rango de alcanos $\text{C}_1\text{-C}_3$), bio-aceite y biocarbón. Por otro lado, el craqueo secundario ocurre cuando la reacción se somete a un tiempo de residencia más largo y temperaturas más altas. Por lo tanto, las reacciones secundarias reducen el rendimiento de bio-aceites y aumentan el rendimiento de gas y biocarbón (Safdari et al., 2018). Además, las reacciones secundarias afectan la calidad del bio-aceite.

- **Tamaño de partícula:**

La transferencia de calor y masa es un factor clave que afecta al rendimiento de los productos líquidos durante la pirólisis rápida. Estos parámetros están sustancialmente influenciados por el tamaño de partícula de biomasa. En este sentido, la reducción del tamaño de partícula a menos de 2 mm facilita la transferencia de calor entre las partículas y mejora el rendimiento del bio-aceite. Las partículas pequeñas mejoran la transferencia de masa y calor entre las partículas y dentro del reactor, lo que resulta en una descomposición rápida de la biomasa y un tiempo de residencia corto en el reactor (Bridgewater, 2004). Las partículas grandes se calientan lentamente y favorecen la formación de carbón (Uzun et al., 2006). Muchos investigadores afirman que el tamaño óptimo de partícula para un alto rendimiento de bio-aceite está dentro de un rango de tamaño de 0,6 mm a 1,25 mm (Onay et al., 2001; Varma y Mondal, 2017). Un tamaño de partícula extremadamente pequeño disminuye el rendimiento del bio-aceite a favor del rendimiento del gas de síntesis, ya que las partículas muy pequeñas tienen baja conductividad térmica y se descomponen rápidamente, lo que resulta en reacciones secundarias en el vapor y aumenta el rendimiento del gas de síntesis.

- **Presión**

La presión es otro parámetro importante que tiene un impacto significativo en el porcentaje de cada producto que se obtiene en la pirólisis. Por lo general, los rendimientos de biocarbón y gas de síntesis aumentan cuando la pirólisis se realiza a una presión superior a la presión atmosférica (Zhang et al., 2016). Bajo presión atmosférica, el componente principal del gas de síntesis es CO . Además, cuando se aumenta la presión hasta un valor de 1 MPa, el CO producido disminuye, mientras que la cantidad de CH_4 , H_2 y CO_2 aumentan (Xu y Li, 2017). La alta presión aumenta el tiempo de residencia de los vapores en el reactor, lo que favorece el craqueo

secundario y conduce a un rendimiento mayor en gases y biocarbón. Una presión alta reduce el contenido de oxígeno e hidrógeno y produce más CO₂ por descarboxilación. Aunque la alta presión reduce el rendimiento del bio-aceite, reduce el contenido de oxígeno del bio-aceite y aumenta el poder calorífico de este último en comparación con los productos obtenidos a presión atmosférica (Qian et al., 2014).

- **Gas portador**

La pirólisis rápida ocurre en un ambiente libre de oxígeno, que se logra purgando el reactor con un gas inerte. Por lo general, se utilizan helio, nitrógeno o argón como gas portador. El nitrógeno es el gas inerte más utilizado en la pirólisis debido a su disponibilidad a bajo costo (Banejee et al., 1973). La purga de vapores por gases portadores previene reacciones secundarias y formación de carbón. Estos gases portadores inertes no reaccionan con los productos del bio-aceite. Algunos gases portadores reactivos, como el hidrógeno y el metano, aumentan el rendimiento de hidrocarburos en el bio-aceite.

- **Catalizadores**

Uno de los principales desafíos de la pirólisis rápida de la biomasa es limitar la producción de los productos oxigenados y los ácidos carboxílicos presentes en el bio-aceite. Además, hoy en día, la atención se centra en mejorar la calidad del bio-aceite mejorando su rendimiento en hidrocarburos. Investigadores de todo el mundo descubrieron que ciertos tipos de catalizadores favorecen la formación de hidrocarburos y mejoran las propiedades del bio-aceite, lo que da como resultado productos comparables a los combustibles fósiles. Los catalizadores a base de zeolita (ZSM-5) son los más populares para el craqueo y la deshidratación de polímeros debido a su alta selectividad hacia la producción de hidrocarburos y su capacidad para limitar la formación de productos indeseables, como ácidos carboxílicos y compuestos oxigenados (Dickerson y Soria, 2013). El desarrollo de catalizadores avanzados y de bajo costo para la producción de combustibles de hidrocarburos a través de la pirólisis rápida de biomasa ha sido objeto de investigación en los últimos años. Los catalizadores más empleados para este fin son los siguientes:

- *Catalizador de Zeolita Socony Mobil-5 (ZSM-5)*

Las zeolitas son sólidos tridimensionales con una estructura porosa y compleja conocida por el craqueo eficiente de hidrocarburos grandes (C14-C17) y reacciones de deshidratación, que conducen a moléculas aromáticas ramificadas, cíclicas o pequeñas. La estructura y el tamaño de poro de los catalizadores de zeolita les permiten funcionar como un tamiz y tener una selectividad dimensional hacia moléculas específicas. Los catalizadores de zeolita con poros pequeños (<0,5 nm) y poros grandes (0,6–0,8 nm) generan productos oxigenados, (CO, CO₂ y coque) como sus productos principales. Por otro lado, los poros medios (5,2 y 5,9 Å, es decir, 0,52 y 0,59 nm, respectivamente) generan un 35 y 25% de aromáticos, respectivamente (Jae et al., 2011). El ZSM-5 es un catalizador ácido que permite un rendimiento en bio-aceite del 40% (Maisano et al., 2017). Dado que ZSM-5 es el catalizador más eficiente entre todas las zeolitas, existen numerosos estudios centrados en mejorar su estructura y rendimiento (Dakta et al., 1996).

- *Catalizador modificado de Zeolita Socony Mobil-5 (HZSM-5)*

El catalizador HZSM-5 se sintetiza por calcinación de ZSM-5. Durante la calcinación, el catalizador de zeolita (ZSM-5) se expone al aire a 550 °C durante 2 h (Balasundram et al., 2018). Thangalazhy-Gopakumar et al., (2012) obtuvieron un rendimiento del 50,4% en hidrocarburos y aromáticos en la pirólisis catalítica de algas empleando una proporción de 1:9 de biomasa-catalizador. La pirólisis catalítica de algas verdes con HZSM-5 produce un bio-aceite que contiene menos oxígeno (24,8%) que cualquier planta terrestre (35-40%). Además, hay una mejora en los rendimientos de hidrocarburos y bio-aceites acompañados de una disminución del rendimiento de compuestos no deseados, tales como agua, compuestos oxigenados y ácidos carboxílicos. Sin embargo, la presencia de compuestos oxigenados en el bio-aceite producido con HZSM-5 hace que el bio-aceite sea corrosivo y, por lo tanto, inadecuado para el uso directo como combustible de transporte en motores de combustión. Una de las principales preocupaciones sobre el HZSM-5 es la desactivación del catalizador. La estructura homogénea y

microporosa de los poros y la distribución del sitio ácido del HZSM-5 conducen a la formación de coque, a una vida útil corta y a un rendimiento débil del catalizador (Kantarelis et al., 2014).

- *Catalizador metálico soportado en zeolita*

En la pirólisis catalítica avanzada, los catalizadores bi-funcionales se han desarrollado utilizando metales, como Zn, Cu, Ni, Mo y Al. Los catalizadores con soporte de metal de zeolita son conocidos por producir bio-aceite con menos contenido de agua. Sus sitios metálicos favorecen las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, mientras que sus sitios ácidos aceleran el proceso de isomerización (Panda et al., 2010). Por ejemplo, la pirólisis de algas sobre Ni/HZSM-5 produjo un bio-aceite que contenía 12,54% de oxígeno en comparación con 15,52% obtenido utilizando HZSM-5 (Maisano et al., 2017). La presencia de Ni provocó una reacción de desoxigenación y redujo el contenido de oxígeno. Los catalizadores con soporte de metal constituyen una opción prometedora para la producción de combustibles de hidrocarburos. Sus sitios metálicos y ácidos mejoran el rendimiento de hidrocarburos, en consecuencia, el valor calorífico de los bio-aceites. Aunque los catalizadores con soporte de metal producen menos bio-aceite en comparación con los catalizadores basados en zeolita, producen un mayor rendimiento de hidrocarburos.

- *Catalizadores soportados de metales nobles.*

Algunos investigadores han desarrollado y estudiado catalizadores soportados por metales nobles (Pt y Pd). A diferencia de otros metales (Cu, Zn, Al, Ni) que se oxidan y corroen fácilmente, los metales nobles (Au, Ag, Pt, Pd) son resistentes a la corrosión, pero son muy caros. Los catalizadores soportados por metales nobles mejoran las reacciones de hidredesoxigenación y aromatización, lo que reduce el contenido de oxígeno del bio-aceite durante la pirólisis (Lazdovica et al., 2016).

- *Catalizadores de óxidos metálicos*

Los óxidos metálicos, como CaO, ZnO, ZrO₂, CeO₂ y TiO₂, se han utilizado como catalizadores para mejorar los gases de pirólisis de biomasa (Aysu, 2017; Shi et al., 2011). Estos catalizadores fueron efectivos para disminuir los compuestos oxigenados, tales como fenoles, ácidos y azúcares (Guda y Toghiani, 2017). Sin embargo, la selectividad de hidrocarburos y aromáticos de estos catalizadores es muy baja. El contenido final de hidrocarburos fue solo del 30,23% en peso para el catalizador de ZnO más efectivo (Leng et al., 2015).

- *Catalizadores soportados de metales no nobles (Níquel y cobalto)*

El níquel y el cobalto a menudo se usan como metales en el desarrollo de catalizadores bifuncionales de bajo costo, ya que ambos son menos costosos que los metales nobles, como Pt, Pd y Ru. En los últimos 10 años, la mayoría de los estudios de investigación sobre la mejora del aceite de pirólisis utilizaron Ni y muchos estudios utilizaron Co para sintetizar catalizadores de bajo costo y eficientes. La presencia de Ni y Co mejora las reacciones de deshidrogenación y promueven principalmente el rendimiento de ciclohexanol, ciclohexano y fenoles. Por ejemplo, la hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos empleando como catalizador el Ni/SiO₂ - ZrO₂ (SZ) produjo 62,81% de hidrocarburos como ciclohexano, ciclohexano sustituido con alquilo y benceno sustituido con alquilo (Zhang et al., 2013). Estos compuestos aumentaron el número de octanos de gasolina.

Investigaciones recientes utilizaron cobalto como metal para desarrollar catalizadores avanzados. Se han empleado diferentes soportes tales como SBA-15, HZSM-5, Al₂O₃ y TiO₂ para sintetizar los catalizadores bifuncionales soportados con Co. El catalizador Co/TiO₂ presentó un gran potencial con una conversión del 72,2% y 16,4% en propilciclohexanol y propilciclohexano, respectivamente (Liu et al., 2017). La investigación sobre la síntesis de catalizadores resultó en el desarrollo de catalizadores bimetálicos. El cobalto se ha combinado con un metal secundario (Mo, Zn y Ni) para mejorar el rendimiento del catalizador, la capacidad para ser reciclado y reducir la formación de coque. La mayoría de los catalizadores bimetálicos

basados en cobalto fueron más eficientes que los catalizadores monometálicos. Por ejemplo, la adición de catalizador basado en Ni a Co (Ni-Co/HZSM-5) aceleró las secuencias de reacción de hidrogenación, minimizó la formación de coque y aumentó la selectividad del catalizador al 99% para hidrocarburos en la deshidrogenación de fenol (Huynh et al., 2014).

0.5.3. Estabilidad del aceite de pirólisis

El aceite de pirólisis tiene una acidez elevada y es corrosivo, por lo que sus propiedades son inadecuadas (bajo poder calorífico y alta viscosidad) para su uso directo los motores modernos. Estas propiedades no deseadas del aceite de pirólisis se deben a la presencia de compuestos oxigenados como el guaiacol, el anisol, el cresol y el ácido acético en el bio-aceite. Estos compuestos son inestables y reaccionan con el tiempo mediante condensación y polimerización. Según Oasmaa y Kuoppala, (2003), las propiedades fisicoquímicas del aceite de pirólisis cambian después de 6 meses de almacenamiento. Típicamente, el envejecimiento del aceite de pirólisis está relacionado con la temperatura y el tiempo de almacenamiento. Czernik et al., (1994) investigaron los efectos de las condiciones de almacenamiento en las propiedades fisicoquímicas del aceite de pirólisis y descubrieron que a medida que aumenta la temperatura y el tiempo, aumenta el contenido de agua de pirólisis, la viscosidad y el peso molecular. El contenido de agua y la alta viscosidad afectan negativamente el contenido de energía del aceite de pirólisis y su estabilidad térmica (Demirbas, 2011).

BIBLIOGRAFÍA

Agencia Andaluza de la Energía. CONSEJERÍA DE EMPLEO, E. Y. C., 2014. Datos energéticos de Andalucía.

Agencia Andaluza de la Energía. CONSEJERÍA DE EMPLEO, E. Y. C., 2015. La biomasa en Andalucía.

Agencia Extremeña de la Energía. Los residuos agrícolas de poda. Recuperado 5 de mayo de 2020. Web: <https://www.agenex.net/images/stories/deptos/residuos-agricolas-de-poda.pdf>

Aguado Zárraga, R., 1999. Combustión y pirólisis de residuos de madera en spouted bed cónico. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco.

Ahmad, S.Z.N., Salleh, W.N.W., Ismail, A.F., Yusof, N., Yusop, Z.M., Aziz, F., 2020. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms. *Chemosphere*, 248, 126008.

Ahmadpour, A., Tahmasbi, M., Rohani Bastami, R., Amel Besharati, J.A., 2009. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 925-930.

Ahmed, G., Acharya, S., Kawale, H., Singh, A., Kishore, N., Pal, S., 2020. Thermochemical conversion of *Polyalthia longfolia* leaves at different temperatures and characterization of their products. *Fuel*, 280, 118574.

Almendros, A. I., 2016. Biosorción de níquel con residuos vegetales. Valorización del biosorbente agotado mediante tratamientos termoquímicos. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Alyüz, B., Veli, S., 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167, (1-3) 482-488.

Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Hosseini-Bandegharai, A., Giannakoudakis, D.A., Robalds, A., Usman, M., Escudero, L.B., Zhou, Y., Colmenares, J.C., Núñez-Delgado, A., Lima, E.C., 2019. Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 295, 111684.

Arancon, R.A.D., Ki Lin, C.S., Ming Chan, K., Him Kwan, T., Luque, R., 2013. Advances on waste valorization: new horizons for a more sustainable society. *Energy Science & Engineering*, 1(2): 53-71.

Aysu, T., 2017. Pyrolysis of isochrysis microalgae with metal oxide catalysts for bio-oil production. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A*, 4, 395-414.

Balasundram, V., Ibrahim, N., Kasmani, R.M., Isha, R., Hamid, M.K.A., Hasbullah, H., Ali, R.R., 2018. Catalytic upgrading of sugarcane bagasse pyrolysis vapours over rare earth metal (Ce) loaded HZSM-5: effect of catalyst to biomass ratio on the organic compounds in pyrolysis oil. *Applied Energy*, 220, 787-799.

Banerjee, N.N., Murty, G.S., Rao, H.S., Lahiri, A., 1973. Flash pyrolysis of coal: effect of nitrogen, argon and other atmospheres in increasing olefin concentration and its significance on the mechanism of coal pyrolysis. *Fuel*, 52, 168-170.

Barrera, J.C., Ramírez-Contreras, N.E., García-Nunez, J.A., 2018. Combustión de biomasa: conceptos, tecnologías y aplicaciones en la agroindustria de la palma de aceite. *Palmas*, 38 (4), 24-44.

Barros Piñeiro, 2015. Obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usado en la ENM. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Vigo.

Beni, A.A., Esmaeili, A., 2020. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100503.

Benvenuti, T., Krapf, R.S., Rodrigues, M.A. S., Bernardes, A.M., Zoppas-Ferreira, J., 2014. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 129, 106-112.

Bhatnagar, A., Minocha, A.K., Sillanpää, M., 2010. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 48 (2), 181-186.

Bhatti, H.N., Bajwa, I.I., Hanif, M.A., Bukhari, I.H., 2010. Removal of lead and cobalt using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* waste biomass. *Korean Journal of Chemical Engineering* 27, 218-227.

Bhoi, P.R., Ouedraogo, A.S., Soloiu, V., Quirino, R., 2020. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 121, 109676.

Bolyos, E., Lawrence, D., Nordin, A., 2003. Biomass as an Energy Source: The Challenges and the Path Forward. 3rd International Disposal Conference, 32(1), 27-33.

Bouranene, S., Fievet, P., Szymczyk, A., El-Hadi Samar, M., Vidonne, A., 2008. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane. *Journal of Membrane Science*, 325 (1), 150-157.

Boxiong, S., Chunfei, W., Binbin, G., Rui, W., 2007. Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 150-157.

Bridgewater, A.V., 2004. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*, 8, 21-50.

Bridgewater, A. V., 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51(1-2), 3-22.

Cajamar, 2016. Residuos vegetales procedentes de los invernaderos de Almería. Fichas de Transferencia, 017. Recuperado 4 de junio de 2020. Web: <https://www.cajamar.es/pdf/bd/agroalimentario/innovacion/formacion/actividades-de-transferencia/017-restos-vegetales-1466406472.pdf>

Calero, M., Iáñez-Rodríguez, I., Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., 2018. Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell. *Bioresource Technology*, 252, 100-109.

Cañizares Villanueva, R. O., 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología* 42, 131-143.

Caviedades Rubio, D.I., Muñoz Calderón R.A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., Sandoval Rojas I.J., 2015. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13 (1), 73-90.

Chan, F. L., Tanksale, A., 2014. Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 428–43.

Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., 2012. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16 (3), 1462-1476.

Chang, S H., 2020. Rice husk and its pretreatments for bio-oil production via fast pyrolysis: a review. *BioEnergy Research*, 13, 23-42.

Charerntanyarak, L., 1999. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, 39, 135-138.

Chen, C-Y., Chen, Wei-Hsin, Hung, C-H., 2021. Combustion performance and emissions from torrefied and water washed biomass using a kg-scale burner. *Materials*, 402, 123468.

Chen, D., Gao, D., Capareda, S.C., Shuang, E., Jia, F., Wang, Y., 2020. Influences of hydrochloric acid washing on the thermal decomposition behavior and thermodynamic parameters of sweet sorghum stalk. *Renewable Energy*, 148, 1244-1255.

Cho, D-W., Tsang, D.C.W., Kim, S., Kwon, E.E., Kwon, G., Song, H., 2018. Thermochemical conversion of cobalt-loaded spent coffee grounds for production of energy source and environmental catalyst. *Bioresource Technology*, 270, 346-351.

Collard, F.-X., Blin, J., 2014. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608.

Comisión Europea, 2020. Hacia una economía circular. Recuperado 7 de junio de 2020. Web: https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy_es

Comisión Europea, 2011. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, el Consejo, el Comité Económico y Social Europeo y el Comité de las Regiones. Una Europa que utilice eficazmente los recursos – Iniciativa emblemática con arreglo a

la Estrategia Europa 2020. Recuperado 18 de julio de 2020. Web: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2011:0021:FIN:ES:PDF>

Comisión Europea, 2015. Factsheet: From waste to resources. Recuperado 22 de junio de 2020. Web: https://ec.europa.eu/commission/publications/waste-resources_es

Conesa Ferrer, J.A., 1996. Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.

Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible, 2018. Recuperado 25 de julio de 2020. <https://www.juntadeandalucia.es/organismos/agriculturaganaderiapescaydesarrollosostenible/actualidad/noticias/detalle/197488.html>

Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016a. Estrategia de gestión de restos vegetales en la horticultura de Andalucía. Hacia una economía circular. Recuperado 10 de julio de 2020. Web: https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/Gestion_Restos_Vegetales-Presentacion.pdf

Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2016b. Líneas de actuación de las Consejerías de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural y de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio en materia de gestión de restos vegetales en la horticultura de Andalucía. Recuperado 29 de julio de 2020. Web: https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/Lineas_actuacion_materia_gestion_restos_vegetales_horticultura_Andalucia.pdf

Copius Peereboom y Reijnders. 1989. Hoegevaarlijk zijn milieugevaarlijke stoffen?. Paperback.

Cotes Palomino, M.T., Martínez García, C., Iglesias Godino, F.J., Eliche Quesada, D., Corpas Iglesias, F.A., 2016. Study of the wet pomace as an additive in ceramic material. Desalination and Water Treatment, 57 (6), 2712-2718.

Cotes-Palomino, M.T., Martínez-García, C., Eliche-Quesada, D., Pérez-Villarejo, L., 2014. Production of ceramic material using wastes from brewing industry. *Key Engineering Materials*, 663, 94-104.

Czernik, S., Johnson, D.K., Black, S., 1994. Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass & Bioenergy*, 7 (1-6), 187-192.

Dacres, D., Wang, J., Wei, B., Jian, Y., Zhong, M., Liu, J., Ma, F., Rahma, N., 2020. Combustion kinetics and mechanism of biomass pellet. *Energy*, 205, 117909.

Datka, J. Marschmeyer, S., Neubauer, T., Meusinger, J., Papp, H., Schütze, I. Szpyt, F.-W., 1996. Physicochemical and catalytic properties of HZSM-5 zeolites dealuminated by the treatment with steam. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 14451-14456.

Demirbas, 2003. Adsorption of Cobalt (II) Ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. *Adsorption Science & Technology*, 21(10), 951-963.

Demirbas, A., 2011. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88 (1), 17-28.

Deng, L., Zhang, T., Che, D., 2013. Effect of water washing on fuel properties pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass. *Fuel Processing Technology*, 106, 712-720.

Dhyani, V., Bhaskar, T., 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695-716.

Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Palob, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, 85, 833-846.

Dickerson, T., Soria, J., 2013. Catalytic fast pyrolysis: a review. *Energies*, 6, 514-538.

Dionisio, E., 2012. Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Redhunter, 2020. Elaboración del plan de gestión de residuos y sistemas de tratamiento. Recuperado 16 de marzo de 2020. Web: <https://www.redhunter.es/elaboracion-plan-gestion-residuos-y-sistemas-tratamiento/>

Elías, X., 2005. Tratamiento y Valorización Energética de Residuos. Ed. Díaz de Santos. Fundación Universitaria Iberoamericana.

Eliche-Quesada, D., Martínez-García, C., Martínez-Cartas, M.L., Cotes-Palomino, M.T., Pérez-Villarejo, L., Cruz-Pérez, N., Corpas-Iglesias, F.A., 2011. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Applied Clay Science*, 52 (3), 270-276.

Emsley, 2001. *Nature's building blocks*. Oxford University Press.

Escobar Pérez, J.B., 2016. Transporte y gestión de restos vegetales de invernadero en planta. V Seminario Técnico Agronómico-Gestión de restos vegetales de invernadero. Recuperado 10 de abril de 2020 Web: <https://www.cajamar.es/es/agroalimentario/innovacion/formacion/actividades-de-transferencia/ano-2016/gestion-de-restos-vegetales-de-invernadero/>

Faaij, A.P.C., 2006. Bio-energy in Europe: changing technology choices. *Energy Policy*, 34, 322-343.

Fan, L., Zhang, Y., Liu, S., Zhou, N., Chen, P., Cheng, Y., Addy, M., Lu, Q., Omar, M.M., Liu, Y., Wang, Y., Dai, L., Anderson, E., Peng, P., Lei, H., Ruan, R., 2017. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: effects of process and upgrading parameters. *Bioresource Technology*, 241, 1118-1126

Farnane, M., Machrouhi, A., Elhalil, A., Abdennouri, M., Qourzal, S., Tounsadi, H., Barka, N., 2018. New sustainable biosorbent based on recycled deoiled carob seeds: optimization of heavy metals remediation. *Journal of Chemistry*, 5748493, 16.

Fernández-González, R., 2020. Eliminación de metales pesados mediante biosorción: desarrollo de procesos de tratamiento para aguas residuales industriales. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Fernández-González, R., Martín-Lara, M.A., Iáñez-Rodríguez, I., Calero, M., 2018. Removal of heavy metals from acid mining effluents by hydrolyzed olive cake. *Bioresource Technology*, 268, 169-175.

FICYT (Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnológica), 1998. Contaminación e Ingeniería Ambiental. Degradación del suelo y tratamiento de residuos. Oviedo, 436.

Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 407-418.

Gao, N., Kamran, K., Quan, C., Williams, P.T., 2020. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 79, 100843.

García Cortes, A.N., 1993. Estudio termoquímico y cinético de la pirólisis de residuos sólidos urbanos. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.

Garrigues, 2003. Manual para la Gestión de los Residuos Urbanos. El consultor de los ayuntamientos y de los juzgados. Ecoiuris. Madrid, 909.

Gestión de residuos, 2020. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible. Recuperado 16 de marzo de 2020. Web: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/porta/web/menuitem.220de8226575045b25f09a105510e1ca/?vgnnextoid=1898e9e6e31ad310VgnVCM200000624e50aRCRD&vgnnextchannel=d017997f1e0ad310VgnVCM200000624e50aRCRD>

Greenwood y Earshaw, 1997. Chemistry of the elements. Butterworth-Heinemann.

Guda, V.K., Toghiani, H., 2017. Catalytic pyrolysis of pinewood using metal oxide catalysts in an integrated reactor system. *Biofuels*, 8, 527-536.

Guedes, R.R., Luna, A.S., Torres, A.R., 2017. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134- 149.

Güzel, F., Yakut, H., Topal, G., 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the bath adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous

solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 1275-1287.

Hanif, M.U., Capareda, S.C., Iqbal, H., Arazo, R.O., Baig, M.A., 2016. Effects of pyrolysis temperatura on product yields and energy recovery from co-feeding of cotton gin trash, cow manure, and microalgae: a simulation study. *PLoS One*, 11.

Hellinger, M., Carvalho, H.W.P., Baier, S., Wang, D., Kleist, W., Grunwaldt, J.D., 2015. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 490, 181-192.

Hontoria García, E. y Zamorano Toro, M., 2000. Fundamentos del manejo de los residuos urbanos. Colección sénior 24. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. España, 756.

Huynh, T.M., Armbruster, U., Pohl, M.M., Schneider, M., Radnik, J., Hoang, D.L., Phan, B.M.Q., Nguyen, D.A., Martin, A., 2014. Hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil on non-noble bimetallic nickel-based catalysts. *ChemCatChem*, 6 (7) 1940-1951.

Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Osegueda, O., Calero, M., 2019. Thermal analysis of olive tree pruning and the by-products obtained by its gasification and pyrolysis: The effect of some heavy metal son their devolatilization behavior. *Journal of Energy Chemistry*, 32, 105-117.

Ibrahim,W.M., 2011. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1827-1835.

IDAE, 2007. Biomasa: gasificación. Recuperado 14 de mayo 2020. Web: https://www.idae.es/sites/default/files/publications/online/31/biomasa%20gasificacion_opf_files/pdfs/biomasa-gasificacion.pdf

IDAE, 2008. Biomasa: Industria. Recuperado 6 de junio de 2020 Web: https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10980_Biomasa_industria_A2008_A_402485e2.pdf

IDAE, 2011a. Situación y potencial de valorización energética directa de residuos. Estudio Técnico PER 2011-2020. Recuperado 22 de julio de 2020. Web:

https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_11227_e15_residuos_c3e_ad071.pdf

IDAE, 2011b. Situación potencial de generación de biogás. Estudio Técnico PER 2011-2020.

Igliński, B., Buczkowski, R., Cichosz, M., 2015. Biogas production in Poland - current state, potential and perspectives. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 50, 686-695.

Iijima, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.

Innovación y Cualificación S.L., 2016. Experto en gestión medioambiental, 1. IC Editorial.

Iwasaki, T., Suzuki, S., Kojima, T., 2014. Influence of biomass pyrolysis temperature, heating rate and type of biomass on produced char in a fluidized bed reactor. *Energy and Environment Research*, 4, 64.

Jae, J., Tompsett, G.A., Foster, A.J., Hammond, K.D., Auerbach, S.M., Lobo, R.F., Huber, G.W., 2011. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*, 257-268.

Javeda, M.A., Bhattia, H. N., Hanifa, M.A., Nadeema, R., 2007. Kinetic and equilibrium modeling of Pb(II) and Co(II) sorption onto rose waste biomass. *Separation Science and Technology*, 42 (16), 3641-3656.

Jiménez, S., 2012. Combustión de biomasa. Recuperado 21 de mayo de 2020. Web: www.energia2012.es

Joven-Quinrero, S.A., Castilla-Acevedo, S.F., Betancourt-Buitrago, L.A., Acosta-Herazo, R., Machuca-Martinez, F., 2020. Photocatalytic degradation of cobalt cyanocomplexes in a novel LED photoreactor using TiO₂ supported on borosilicate sheets: A new perspective for mining wastewater treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 110, 104972.

Junta de Andalucía, 2018. Estrategia andaluza de bioeconomía circular. Recuperado 18 de julio de 2020. Web: <http://www.bioeconomiaandalucia.es/documents/1056091/1056698/Estrategia>

[+Andaluza+Bioeconomia+Circular+%5BEABC%5D+%5B18.09.2018%5D/e0b87df0-73a8-43f2-ba9d-da0ad9b312e9](#)

Jusoh, A., Shiung, L.S., Ali, N., Noor, M.J.M.M., 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination*, 206, 9-16.

Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J., 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.

Kandah, M.I., Meunier, J.L., 2007. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 283-288.

Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W., Kwon, S.H., 2008. Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base- pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (1), 131-135.

Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W., 2004. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56, 141-147.

Kantarelis, E., Yang, W., Blasiak, W., 2014. Effect of zeolite to binder ratio on product yields and composition during catalytic steam pyrolysis of biomass over transition metal modified HZSM5. *Fuel*, 122, 119-125.

Karnowo, Z.F., Zahara, S., Kudo, S., Norinaga, K., Hayashi, J.-I., 2014. Leaching of alkali and alkaline earth metallic species from rice husk with bio-oil from its pyrolysis. *Energy & Fuels*, 28 (10), 6459-6466.

Ku, Y., Jung, I.-L., 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35 (1), 135-142.

Kuo, C.Y., Lin, H.Y., 2009. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination*, 249, 792-796.

Lakshmipathy, R., Sarada, N.C., 2013. Application of watermelon rind as sorbent for removal of nickel and cobalt from aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing*, 122, 63-65.

Lazdovica, K., Liepina, L., Kampars, V., 2016. Catalytic pyrolysis of wheat bran for hydrocarbons production in the presence of zeolites and noble-metals by using TGA-FTIR method. *Bioresource Technology*, 207, 126-133.

Lédé, J. 2010. Biomass pyrolysis: comments on some sources of confusions in the definitions of temperatures and heating rates. *Energies*, 3(4), 886-898.

Leng, S., Wang, X., Wang, J., Liu, Y., Ma, F., Zhong, X., 2015. Waste tire pyrolysis for the production of light hydrocarbons over layered catalysts. *Energy Technology*, 3, 851-855.

Ley 7/2007, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. Comunidad Autónoma de Andalucía «BOJA» núm. 143, de 20 de julio de 2007. «BOE» núm. 190, de 09 de agosto de 2007 Referencia: BOE-A-2007-15158

Ley 22/2011. de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. «BOE» núm. 181, de 20 de julio de 2011. Referencia: BOE-A-2011-13046

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. Jefatura del Estado «BOE» núm. 275, de 16 de noviembre de 2007 Referencia: BOE-A-2007-19744.

Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y. Z., 2010. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 876-880.

Liu, S.D., Wang, H.Y., Smith, K.J., Kim, C.S., 2017. Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Ru, Pd, and Mo₂C catalysts supported on carbon. *Energy & Fuels*, 31 (6), 6378-6388.

Lomas Esteban, J. M., Urbano Rodríguez, C., Merino Torrens, J. M., Camarero Estela, L. M., 2001. Valorización de la Biomasa en el País Vasco.

Los residuos urbanos y su problemática, 2020. UNED. Recuperado 16 de marzo de 2020. Web: <https://www2.uned.es/biblioteca/rsu/pagina1.htm>

Mack, C., Burgess, J.E., Duncan, J.R., 2004. Membrane bioreactors for metal recovery from wastewater: a review. *Water SA*, 30(4), 521-532.

Maisano, S., Urbani, F., Mondello, N., Chiodo, V., 2017. Catalytic pyrolysis of Mediterranean sea plant for bio-oil production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 28082-28092.

Martínez-García, C., Eliche-Quesada, D., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F.J., Corpas-Iglesias, F.A., 2012. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *Journal of Environmental Management*, 95, 343-348.

Martínez, I., 1992. *Termodinámica básica aplicada*. Madrid. Editorial Unigrافی.

Mathew, A.K., Bhui, I., Banerjee, S.N., Goswami, R., Chakraborty, A.K., Shome, A., Balachandran, S., Chaudhury, S., 2015. Biogas production from locally available aquatic weeds of Santiniketan through anaerobic digestion. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17, 1681-1688.

McCormick, R.L., Ratcliff, M.A., Christensen, E., Fouts, L., Luecke J., Chupka, G.M., Yanowitz, J., Tian, M. Boot, M., 2015. Properties of oxygenates found in upgraded biomass pyrolysis oil as components of spark and compression ignition engine fuels. *Energy and Fuels*, 29 (4), 2453-2461.

Mckendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, 83, 37-46.

Meesuk, S., Sato, K., Cao, J.P., Hoshino, A., Utsumi, K., Takarada, T., 2013. Catalytic reforming of nitrogen-containing volátiles evolved through pyrolysis of composted pig manure. *Bioresource Technology*, 150, 181-186.

Miao, I., Li, R., Yao, H., 2009. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 50 (10), 2680-2684.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014. *Diagnóstico del Sector Residuos en España, Serie Medio Ambiente*, 7.

Miranda, T., Arranz, J.I., Montero, I., Román, S., Rojas, C.V., Nogales, S., 2012. Characterization and combustion of olive pomace and forest residue pellets. *Fuel Processing Technology*, 103, 91-96.

Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M. Razmi, A., 2005. Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 41 (1), 73-82.

Mohan, D., Pittman, C. U., Steele, P. H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889.

MOPT (Ministerio de Obras Públicas y Transporte), 1992. Atlas Nacional de España. Edafología. Sección II. Grupo 7. Ed. Centro Nacional de Información Geográfica. Madrid.

Moradi, G., Zunadini, S., Rajabi, L., Derakhshan, A.A., 2020. Removal of heavy metals ions using a new high performance nanofiltration membrane modified with curcumin boehmite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124546.

Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 42-48.

Naeem, M.M., Al-Sakkari, E.G., Boffito, D.C., Gadalla, M. A., Ashour, F.H., 2021. One-pot conversion of highly acidic waste cooking oil into biodiesel over a novel bio-based bi-functional catalyst. *Fuel*, 283, 118914.

Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K., Dalai, A.K., 2010. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Journal of Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 14, 578-597.

Negi, S., Jaswal, G., Dass, K., Mazumder, K., Elumalai, S., Roy, J.K., 2020. Torrefaction: a sustainable method for transforming of agri-wastes to high energy density solids (biocoal). *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19, 463-488.

Oasmaa, A., Kuoppala, E., 2003. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energy & Fuels*, 17 (4), 1075-1084.

Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R., 1997. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass & Bioenergy*, 12, 211-224.

Oguz, E., Ersoy, M., 2014. Biosorption of cobalt (II) with sunflower biomass from aqueous solutions in a fixed bed column and neural networks modelling. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99, 54-60.

Onay Ö, Beis, S., Koçkar Ö.M., 2001. Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58,995-1007.

Ouedraogo, A.S., Bhoi, P.R., 2020. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil. *Journal of Cleaner Production*, 253, 119957.

Palacios López, L., 2017. Evaluación de riesgo por exposición a la combustión de residuos vegetales. Trabajo Fin de Máster. Universidad Politécnica de Madrid.

Panda, A.K., Singh, R., Mishra, D., 2010. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: a suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—a world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 233-248.

Paone, E., Tabanelli, T., Mauriello, F., 2020. The rise of lignin biorefinery. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 24, 1-6.

Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U.S., Sudersanan, M., 2006. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith. *Process Biochemistry*, 41, 609-615.

Parlamento-Europeo, 2009. Directiva 2009/28/Ce Del Parlamento Europeo Y Del Consejo de 23 de abril de 2009. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 140(2), 16–62.

Peng, C., Meng, H., Song, S., Lu, S., Lopez-Valdivieso, A., 2005. Elimination of Cr (VI) from electroplating wastewater by electro dialysis following chemical precipitation. *Separation Science and Technology*, 39, 1501-1517.

Pereira, H., 1988. Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology*, 22, 211-218.

- Perry, A., 2010. Niches and glitches in ethanol production. *Australian Grain*, 12-14.
- Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J., 2009. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1067-1075.
- Qian, Y., Zhang, J., Wang, J., 2014. Pressurized pyrolysis of rice husk in an inert gas sweeping fixed-bed reactor with a focus on bio-oil deoxygenation. *Bioresource Technology*, 174, 95-102.
- Qin, L., Wu, Y., Hou, Z., Jiang, E., 2020. Influence of biomass components, temperature and pressure on the pyrolysis behavior and biochar properties of pine nut shells. *Bioresource Technology*, 313, 123682.
- Ramos, A., Rouboa, A., 2020. Syngas production strategies from biomass gasification: Numerical studies for operational conditions and quality indexes. *Renewable Energy*, 155, 1211-1221.
- Recytrans, 2013a. Clasificación de los residuos. Recuperado 13 de julio de 2020. Web: <https://www.recytrans.com/blog/clasificacion-de-los-residuos/>
- Recytrans, 2013b. Jerarquía de residuos. Recuperado 16 de marzo de 2020. Web: <https://www.recytrans.com/blog/jerarquia-de-residuos/>
- Diputación de Granada, 2020. Residuos Vegetales de Invernaderos. Recuperado 16 de marzo de 2020. Web: http://residuos-dipgra.es/residuos_vi.php
- Roche Hidalgo, E., 2014. Optimización de la gasificación de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas para minimizar la formación de alquitranes. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
- Ronda, A., 2016. Preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo en medios acuosos. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Moreno Bachs, N., Calero, M., 2014. Copper biosorption in the presence of lead onto olive Stone and pine bark in batch and continuous systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33 (1), 192-204.

Ru, B., Wang, S., Dai, G., Zhang, Li, 2015. Effect of torrefaction of biomass physicochemical characteristics and the resulting pyrolysis behavior. *Energy Fuels* 29 (9), 5865–5874.

Ruiz Manchón, M.A., 2017. Valoración de restos vegetales de invernadero: consideraciones básicas para el diseño de una planta de compostaje. Trabajo Fin de Máster. Universidad de Almería

Sabil, K.M., Aziz, M.A., Lal, B., Uemura, Y., 2013. Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel shell. *Biomass Bioenergy* 56, 351–360.

Sadaka, S., Liechty, H., Pelki, M., Blazier, M., 2015. Pyrolysis and combustion kinetics of raw and carbonized cottonwood and switchgrass agroforest. *BioResources*, 10 (3), 4498-4518.

Safdari, M.-S., Rahmati, M., Amini, E., Howarth J.E., Berryhill, J.P., Dietsberger, M., Weise, D.R., Fletcher, T.H., 2018. Characterization of pyrolysis products from fast pyrolysis of live and dead vegetation native to the Southern United States. *Fuel*, 229, 151-166.

Sauquillo, 1994. La contaminación de las aguas subterráneas. Situación en España. *Ingeniería del Agua*, 1 (3), 40.

Scozzina, 2018. Biomasa: consideraciones generales de la gasificación respecto de ciclos térmicos para la generación de electricidad y calor. *Extensionismo Innovación y Transferencia Tecnológica. Claves para el desarrollo*, 4.

Servicios Ambientales las Chozas, 2020. Recuperado 15 de julio de 2020. Web: <http://www.gruposach.es/es/compost/>

Sharma, A., Pareek, V., Zhang, D., 2015. Biomass pyrolysis – a review of modelling process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081-1096.

Sharma, R., Sheth, P.N., Gujrathi, 2016. Kinetic modeling and simulation: pyrolysis of *Jatropha* residue deoiled cake. *Renewable Energy*, 86, 554- 562.

Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Ma, D., Takahashi, F., Yoshikawa, K., 2014. In-situ catalytic

conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153(1), 140–151.

Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Takahashi, F., Yoshikawa, K., 2015. In situ catalytic conversion of tar using rice husk char/ash supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolytic gasification combined with the mixing-simulation in fluidized-bed gasifier. *Applied Energy*, 160, 808–819.

Shi, K., Shao, S., Huang, Q., Liang, X., Jiang, L., Li, Y., 2011. Review of catalytic pyrolysis of biomass for bio-oil. *Materials for renewable energy & environment (ICMREE), 2011 international conference on, IEEE*, 317-321.

Simonic, M., Goricanec, D., Urbancl, D., 2020. Impact of torrefaction on biomass properties depending on temperatura and operation time. *Science of the total Environment*, 740, 140086.

Soleymani, F., Khani, M.H., Pahlavanzadeh, H., Manteghian, M., 2015. Study of cobalt (II) biosorption on *Sargassum* sp. By experimental design methodology. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 1907-1922.

Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., Yu, X., 2015. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilization. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 51, 521-532.

Sun, R., 2010. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Elsevier.

Taffarel, S.R., Rubio, J., 2009. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Mineral Engineering*, 22, 336-343.

Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Chattanathan, S.A., Gupta, R.B., 2012. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H^+ ZSM-5 catalyst. *Bioresource Technology*, 118,150-157.

Tolón Becerra, A., Lastra Bravo, X., 2010. La agricultura intensiva del poniente almeriense. Diagnóstico y instrumentos de gestión ambiental. *Revista Electrónica de Medioambiente4 UCM.*, 8, 18-40.

Torres Nieto, J.M., 2016. Uso agronómico de restos de cosecha en los invernaderos enarenados de la cuenca mediterránea. Caja Mar Caja Rural.

Urien Pinedo, A., 2013. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Trabajo de Fin de Máster de Investigación. UNED.

Uzun, B.B., Pütün, A.E., Pütün, E., 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 97, 569-576

Vamvuka, D., Loukakou, E., Sfakiotakis, S., Petrakis, E., 2020. The impact of a combined pre-treatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite. *Thermochimica Acta*, 688, 178599.

Varma, A.K., Mondal V., Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products*, 95, 704-717.

Vijaya Lakshmi, G.V., Chitti Babu, N., Ravi Kumar, P.V., Subba Rao, D., Venkateswarlu, P., 2008. Potential of erythrina variegata orientalis leaf powder for the removal of cobalt (II). *Chemical Engineering Communications*, 196, 463-480.

Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., 2005. Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: Batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, 44 (1), 53-59.

Vilvanathan, S., Shanthakumar, S., 2015. Biosorption of Co (II) ions from aqueous solution using *Chrysanthemum indicum*: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*, 96, 98-110.

Wan, Y., Chen, P., Zhnag, B., Yang, C., Liu, Y., Lin, X., Ruan, R. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 161-167, 2009.

Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Yang, J., 2007. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II). *Journal of Colloid Interface Science*, 316, 277-283.

Wright, 2003. *Environmental Chemistry*. Routledge.

Wu, J., Yi, Y.Q., Li, Y.Q., Fang, Z.Q., Tsang, E.P., 2016. Excellently reactive Ni/Fe bimetallic catalyst supported by biochar for the remediation of decabromodiphenyl contaminated soil: Reactivity, mechanism, pathways and reducing secondary risks. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 341-349.

Xavier Domènech, J.P., 2006. *Química ambiental de sistemas terrestres*. Reverté.

Xiong, Z., Wang, Y., Syed-Hassan, S.S.A., Hu, X., Han, H., Su, S., Xu, K., Jiang, L., Guo, J., Berthold, E.E.S., Hu, S., Xiang, J., 2018. Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 163, 420-427.

Xu, B., Li, A., 2017. Effect of high-pressure on pine sawdust pyrolysis: products distribution and characteristics. *AIP conference proceedings: AIP publishing*, 020116.

Xu, H., Luo, Y., Wang, P., Zhu, J., Yang, Z., Liu, Z., 2019. Removal of thallium in water/wastewater: A review. *Water Research*, 165, 114981.

Yaman, E., Yargic, A.S., Ozbay, N., Uzun, B.B., Kalogiannis, K.G., Stefanidis, S.D., Pachatouridou, E.P., Iliopoulou, E.F., Lappas, A.A., 2018. Catalytic upgrading of pyrolysis vapours: Effect of catalyst support and metal type on phenolic content of bio-oil. *Journal of Cleaner Production*, 185, 52-61.

Yan, S., Bi, J., Qu, X., 2017. The behavior of catalysts in hydrogasification of sub-bituminous coal in pressured fluidized bed. *Applied Energy*, 206, 401-412.

Yao, X., Hu, Y., Ge, J., Ma, X., Mao, J., Sun, L., Xu, K., Xu, K., 2020. A comprehensive study on influence of operating parameters on agglomeration of ashes during biomass gasification in a laboratory-scale gasification system. *Fuel*, 276, 118083.

Zein, R., Suhaili, R., Earnestly, F., Indrawati, Munaf, E., 2010. Removal of Pb (II), Cd(II) and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana* L. fruit shell. *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1-3), 52-56.

Zhang, G., Sun, Y., Shi, Y., Jia, Y., Xu, Y., Zhao, P., Zhang, Y., 2016. Characteristic and kinetics of corn stalk pyrolysis in a high pressure reactor and steam gasification of its char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 249-257.

Zhang, S., Xiong, Y., 2016. Washing pretreatment with light bio-oil and its effect on pyrolysis products of bio-oil and biochar. *RSC Advances*, 7, 5270–5277.

Zhang, S.P., Zhang, X.Z., Liu, X.Z., Zhu S.G., Hu, L.L., Zhang, Q., 2018. Upgrading of bio-oil from catalytic pyrolysis of pretreated rice husk over Fe-modified ZSM-5 zeolite catalyst. *Fuel Processing Technology*, 175, 17-25.

Zhang, S.P., Zhu, S.G., Zhang, H.L., Liu, X.Z., Zhang, H.Y., 2019. Evaluation of pyrolysis behavior and products properties of rice husk after combined pretreatment of washing and torrefaction. *Biomass Bioenergy*, 127, 105293.

Zhang, X., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L., Yu, Y., Chen, L., 2013. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. *Bioresource Technology*, 134, 73-80.

Zheng, Y., Tao, L., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., Zheng, Z., 2018. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133, 185-197.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

**CAPÍTULO 1:
CARACTERIZACIÓN FÍSICO-
QUÍMICA Y ESTUDIO DEL
PROCESO DE TORREFACCIÓN
DEL RESIDUO**

ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación:

Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Pérez, A., Calero, M., 2017. Effect of torrefaction conditions on greenhouse crop residue: Optimization of conditions to upgrade solid characteristics. *Bioresource Technology*, 244, 741-749.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.031>

Indicios de Calidad

Factor de Impacto: 5,807

Categoría: Agricultural Engineering. Ranking: 1/14 (Q1).

Categoría: Biotechnology & Applied Microbiology. Ranking: 13/161 (Q1).

Categoría: Energy & Fuels. Ranking: 13/97 (Q1).



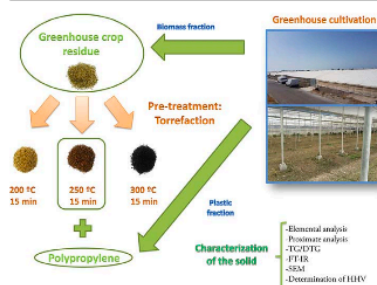
Effect of torrefaction conditions on greenhouse crop residue: Optimization of conditions to upgrade solid characteristics



Irene Iáñez-Rodríguez, María Ángeles Martín-Lara*, Gabriel Blázquez, Antonio Pérez, Mónica Calero

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Biomass
Greenhouse crop residue
Pyrolysis
Pretreatment
Torrefaction

ABSTRACT

This work investigated the possibility of using a greenhouse crop waste as a fuel, since it is an abundant residue in the Mediterranean area of Spain. The residue is mainly composed by biomass with a little quantity of plastic. The physical and chemical characteristics of the biomass were determined by elemental analysis, proximate analysis, FT-IR, FE-SEM and thermogravimetry. Additionally, a torrefaction process was carried out as a pre-treatment to improve the energy properties of the biomass material. The optimal conditions (time and temperature) of torrefaction were found to be 263 °C and 15 min using the gain and loss method. Further studies were carried out with the sample prepared with the nearest conditions to the optimal in order to determine the effect of the plastic fraction in the characteristics and torrefaction process of the waste studied.

1. Introduction

Energy demand is increasing continuously and transition from fossil fuel to clean energy technologies is becoming more and more necessary. Biomass is one of the most interesting renewable energy sources as it has environmental advantages. The use of biomass reduces carbon dioxide emissions and causes less environmental impact, as it reduces organic wastes. There are plenty of bioenergy resources such as energy

crops, biomass residues and organic wastes. The Mediterranean area has a great bioenergy potential from several agricultural residues as olive oil sector residues and greenhouse crop residues (Benavente and Fullana, 2015).

Olive industry residues have been extensively studied (Volpe et al., 2015; Haykiri-Acma et al., 2016; Cellatoğlu and Ilkan, 2016; Blázquez García et al., 2014). However, little research has been carried out concerning greenhouse culture residues. The surface occupied

* Corresponding author.
E-mail address: marianml@ugr.es (M.Á. Martín-Lara).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.031>
Received 12 July 2017; Received in revised form 5 August 2017; Accepted 7 August 2017
Available online 10 August 2017
0960-8524/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTUDIO DEL PROCESO DE TORREFACCIÓN DEL RESIDUO

1.1. Introducción

La transición de los combustibles fósiles a recursos energéticos más limpios se hace cada día más necesaria debido al aumento continuo de la demanda energética en el planeta. En este sentido, la biomasa es uno de los recursos renovables más interesantes, ya que su uso reduce las emisiones de dióxido de carbono y causa menos impacto medioambiental y permite la eliminación de residuos orgánicos. Existen numerosos recursos biomásicos como los cultivos energéticos, los residuos lignocelulósicos y los residuos orgánicos. El área mediterránea tiene un potencial bioenergético muy elevado gracias a residuos como los provenientes del sector olivarero y el cultivo en invernadero (Benavente y Fullana, 2015). Los residuos de la industria olivarera han sido estudiados en profundidad por distintos autores (Volpe et al., 2015; Haykiri-Acma et al., 2016, Cellatoğlu and Ilkan, 2016; Blázquez García et al., 2014). Sin embargo, el residuo proveniente de la agricultura bajo plástico ha sido objeto de pocos estudios hasta el día de hoy.

El área ocupada por los invernaderos en todo el mundo es de unas $1,6 \cdot 10^6$ hectáreas (Callejón-Ferre et al., 2011). En España, se estima una superficie de 55.800 hectáreas, lo que supone un 3,5% del total. La mayoría de la superficie ocupada por invernaderos en España está situada en las provincias de Almería, Granada y Murcia, suponiendo la superficie en estas provincias un 70% del total (Callejón-Ferre et al., 2011). Una de las ventajas que presentan los invernaderos frente a los cultivos tradicionales es la posibilidad de prolongar el tiempo de producción de los cultivos a periodos que son desfavorables climatológicamente, consiguiendo satisfacer las continuas demandas del mercado. Sin embargo, este tipo de cultivo también presenta desventajas, como, por ejemplo, la ingente cantidad de residuos que producen. Los residuos generados son de distinta tipología y no pueden ser directamente reutilizados ya que se trata de mezclas de residuos vegetales y plásticos. Actualmente, se lleva a cabo un proceso de separación de los distintos tipos de residuos siendo empleada la fracción biomásica para la producción de

compost (Callejón et al., 2010). Sin embargo, el residuo plástico no tiene ninguna aplicación en la actualidad.

La Directiva marco de residuos, de 2008, introduce una jerarquía de gestión de los residuos, en la que las opciones indicadas de mayor a menor prioridad son: prevención, reutilización, reciclado, valorización material y energética y, finalmente, eliminación de los residuos. En esta Tesis Doctoral se propone una nueva posibilidad de valorización para los residuos de invernadero complementaria al compostaje. Particularmente se evaluó el proceso de torrefacción para la mejora de las propiedades energéticas de esta tipología de residuos.

En general, el uso del residuo vegetal procedente de los invernaderos como recurso energético presenta una serie de problemas prácticos relacionados con la baja densidad del material (lo que resulta en un aumento en los costes de almacenamiento y transporte) y el alto contenido en humedad. Por esta razón, no es competitivo el uso de este tipo de material directamente como combustible. Se suelen llevar a cabo distintos procesos de pretratamiento como son el secado, la torrefacción, la carbonización hidrotérmica, la densificación, etc. De todos estos posibles tratamientos, se escogió la torrefacción como método para mejorar las propiedades del material y obtener combustibles sólidos mejorados.

La torrefacción es un proceso de pirólisis suave, que se lleva a cabo a baja temperatura, en el rango entre 200 y 300 °C, en atmósfera inerte. A esas temperaturas, prácticamente todo el contenido energético del material se conserva y la pérdida de masa es muy leve (Ru et al., 2015). Conforme la temperatura de torrefacción aumenta, la cantidad de volátiles generada aumenta como resultado de la descomposición de la hemicelulosa, lignina y celulosa (Proskurina et al., 2017). Las características del producto dependen en gran medida de las condiciones aplicadas en la torrefacción. Mediante el uso de esta técnica se consiguen muchas mejoras en los materiales como por ejemplo el aumento del poder calorífico. Esto ocurre ya que el agua y los compuestos volátiles con un bajo poder calorífico son eliminados durante el proceso. La eliminación del agua resulta en una disminución del contenido en hidrógeno y oxígeno en las muestras y por tanto en una disminución de las relaciones H/C y O/C, ya que el contenido en carbono permanece más estable (Sabil et al., 2013; Mei et al., 2016). Estas dos relaciones son importantes

ya que de ellas depende el valor del poder calorífico del combustible. Cuando los enlaces C-C se rompen liberan más energía que cuando se rompen los enlaces C-O o C-H. Es por esto que, una disminución en las relaciones H/C y O/C implican un aumento en el poder calorífico de la muestra. Por otra parte, los materiales torrefactados son más fácilmente molturables, lo que conlleva un menor gasto energético para la molienda (Gucho et al., 2015). Además, la hidrofobicidad del material decrece debido a la pérdida de grupos -OH durante la torrefacción (Martín-Lara et al., 2017). Como consecuencia, la vida de almacenamiento es más larga ya que la biomasa se torna más resistente a la colonización microbiana y además el manejo del material resulta más fácil y barato (Madanayake et al., 2017). Muchos investigadores han llevado a cabo estudios de torrefacción utilizando diferentes materiales biomásicos como por ejemplo el *Eucalyptus globulus* (Arteaga-Pérez et al., 2017), astillas de madera de haya (Colin et al., 2017), bambú (Yan et al., 2017), serrín y cáscara de arroz (Cai et al., 2017), cáscara de coco (Irawan et al., 2017) y poda de olivo (Martín-Lara et al., 2017) entre otros. Hasta hoy, la mayoría de los estudios acerca de la torrefacción se han probado con biomásas leñosas de calidad relativamente alta. Sin embargo, es de gran interés la aplicación de esta tecnología a materiales residuales de peor calidad como el residuo proveniente de los invernaderos, debido a su bajo precio y su gran disponibilidad.

1.2. Materiales y métodos

El residuo con el que se trabaja en esta Tesis Doctoral fue proporcionado por la planta de tratamiento de residuos vegetales que se encuentra en Motril, en la provincia de Granada. La empresa que gestiona dicha planta es “Resur Granada”. El residuo fue obtenido en octubre de 2016, predominando en esa época del año el residuo derivado del cultivo del pimiento.

En el primer capítulo de esta Tesis Doctoral se estudia la muestra del residuo nativo y nueve muestras más del residuo torrefactado en distintas condiciones de temperatura (200, 250, 300°C) y tiempo de residencia (15, 30, 60 min). La nomenclatura de todas las muestras torrefactadas se recoge en la Tabla 1-1:

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTUDIO DEL PROCESO DE TORREFACCIÓN

Tabla 1-1: Nomenclatura de las muestras torrefactadas

Temperatura Tiempo	200 °C	250 °C	300 °C
15 min	GCR200-15	GCR250-15	GCR300-15
30 min	GCR200-30	GCR250-30	GCR300-30
60 min	GCR200-60	GCR250-60	GCR300-60

En la Figura 1-1 se puede observar el aspecto de cuatro muestras para un tiempo de residencia fijo y diferentes temperaturas.



Figura 1-1: Aspecto del residuo biomásico a) GCR b) GCR200-15 c) GCR250-15 d) GCR300-15.

Se observa como el proceso de torrefacción oscurece las muestras y este efecto es más acusado cuanto mayor es la temperatura de torrefacción. La muestra nativa tiene un tono verdoso que se va tornando marrón hasta llegar a negro en las condiciones más extremas de torrefacción. Este cambio de color se debe a cambios físicos y químicos sufridos por la muestra nativa. Para comparar de manera más exhaustiva y detallada se caracterizan los materiales mediante una serie de técnicas analíticas e instrumentales que se recogen a continuación.

1.2.1. Caracterización del residuo

1.2.1.1. Análisis granulométrico

El estudio granulométrico se realiza sólo para la muestra nativa puesto que para realizar el proceso de torrefacción se escoge la fracción con un tamaño de partícula entre 0.5-1.0 mm, con el fin de fijar esta condición del proceso y que no afecte al producto obtenido. Para realizar este análisis se trituró el residuo nativo mediante

un molino de cuchillas marca IKA MF-10 y posteriormente se tamizó mediante tamices normalizados de la serie A.S.T.M (American Society of Testing Materials) con los tamaños de malla que se recogen en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2: Tamices normalizados A.S.T.M. utilizados en el análisis granulométrico de los residuos.

Nº de malla (ASTM E11)	Tamaño, mm
10	2,00
14	1,40
18	1,00
25	0,710
35	0,500
45	0,355
60	0,250

Para realizar el análisis granulométrico se toman 50 g de muestra nativa secada previamente y se tamiza. Una vez tamizada se pesa cada una de las fracciones retenidas en los distintos tamices y se calcula el porcentaje de muestra que representa cada fracción.

1.2.1.2. Poder calorífico superior

El poder calorífico es una medida de la cantidad de calor que se desprende en la combustión de un sólido por unidad de masa o volumen del mismo. La determinación del poder calorífico superior se realizó mediante una bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02 (Figura 1-2) de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma UNE-EN ISO 18125:2018.



Figura 1-2: Bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02.

En la determinación del poder calorífico se obtiene también el valor del porcentaje en cenizas tras el experimento. Además, puesto que se conoce el porcentaje de materia volatilizada durante el proceso de torrefacción, el tanto por ciento de materia combustible disponible en las muestras se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ materia combustible disponible} = 100 - (\% \text{ volatilizado torrefacción} + \% \text{ cenizas}) \quad \text{Ec 1-1}$$

A partir del dato de poder calorífico y de la materia combustible presente en cada una de las muestras, es posible calcular dos parámetros interesantes a la hora de escoger las mejores condiciones de operación y demostrar la viabilidad del proceso de torrefacción. Estos parámetros son la relación de poderes caloríficos superiores (PCS) y el rendimiento energético basado en la materia combustible. Las expresiones que permiten realizar el cálculo de estos dos parámetros son:

$$\text{Relación de PCS} = \frac{\text{PCS muestra torrefactada}}{\text{PCS muestra nativa}} \quad \text{Ec 1-2}$$

$$\eta_e = \frac{\% \text{ mat. combustible} \cdot \text{Relación de PCS}}{\text{PCS muestra nativa}} \quad \text{Ec 1-3}$$

Cuanto mayor sea el rendimiento energético (η_e) obtenido tras la torrefacción, más interés y viabilidad tendrá el proceso.

1.2.1.3. Análisis elemental

El análisis elemental de muestras secas de los sólidos, se realiza utilizando un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS, el cual se fundamenta en

una combustión rápida o flash de las muestras orgánicas, que permite realizar la determinación simultánea del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en 15 min. Mediante el uso de catalizadores es posible quemar, las muestras orgánicas, transformando todo el hidrógeno en H₂O, el nitrógeno en N₂, el carbono en CO₂ y el azufre en SO₂. Los gases resultantes se pasan por una columna cromatográfica para separarlos y cuantificarlos. El contenido en oxígeno se determinó indirectamente por diferencia.

1.2.1.4. Análisis próximo

Un análisis inmediato o próximo se define por A.S.T.M., como la determinación por métodos estándares de la humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas.

El contenido en humedad se determina mediante la norma UNE-EN ISO 18134-3:2016 utilizando un horno de secado con una temperatura de 105 ± 2°C. Se determina la humedad con muestras de tamaño de al menos 1 g. Las muestras se calientan hasta la temperatura indicada hasta que alcanza una masa constante (es decir, cuando el cambio de masa es inferior a 1 mg durante un periodo posterior de calentamiento de 60 min).

$$\% \text{ humedad} = \frac{\text{peso}_{\text{inicial}} - \text{peso}_{\text{final}}}{\text{peso}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \text{ Ec 1-4}$$

El contenido en cenizas se determina según la norma TAPPI T211 (TAPPI, 2012). Según esta norma se deben pesar aproximadamente 2 g de muestra en un crisol y llevarlos en una mufla a una temperatura de 575 ± 25 °C durante 3 horas, hasta pesada constante. Para evitar los humos se calienta desde la temperatura ambiente, manteniendo la mufla abierta hasta los 300 °C. Hay que controlar bien la temperatura, ya que temperaturas demasiado bajas dejan residuos carbonosos y temperaturas demasiado altas provocan la volatilización de parte de los componentes. Los resultados se expresan en % en cenizas.

$$\% \text{ cenizas} = \frac{\text{peso}_{\text{cenizas}}}{\text{peso}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \text{ Ec 1-5}$$

El contenido en volátiles se determina según el procedimiento indicado en la norma UNE-EN ISO 18123:2016, aplicable a biocombustibles sólidos. Para este ensayo se pesa en un crisol 1 ± 0,1 g de muestra. Se precalienta el horno a 900 °C y se deja estabilizar la temperatura; luego se introduce la muestra en estudio y se deja

durante 7 min \pm 5 s. A continuación, se deja enfriar el crisol a unos a 30 a 50 °C sobre la temperatura ambiente, y luego hasta la temperatura ambiente en un desecador. Cuando esté frío, se pesa el crisol.

$$\% \text{ volátiles} = \frac{\text{peso}_{\text{inicial}} - \text{peso}_{\text{final}}}{\text{peso}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \text{ Ec 1-6}$$

Finalmente, el contenido en carbono fijo se determina por diferencia con el resto de componentes.

$$\% \text{ Carbono fijo} = 100 - (\% \text{ humedad} + \% \text{ volátiles} + \% \text{ cenizas}) \text{ Ec 1-7}$$

1.2.1.5. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido también conocida por las siglas SEM (Scanning Electron Microscopy) se realizó a cuatro muestras seleccionadas (GCR, GCR200-15, GCR250-15, GCR300-15) con el fin de estudiar los cambios en la morfología de la superficie de las mismas en función de la temperatura del proceso de torrefacción. Además, con esta técnica es posible determinar el tamaño de partícula y la porosidad.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un equipo que escanea la superficie de las muestras mediante un fino haz de electrones, de modo que es capaz de construir una imagen muy ampliada de esa superficie a partir de los electrones secundarios emitidos por la superficie del objeto.

Para poder realizar este análisis, es necesario montar las muestras sobre un portamuestras de aluminio de diámetro 12,5 cm, utilizando un pegamento de plata. Se cubren las muestras con una fina capa conductora de oro. Una vez preparadas, se introducen en la cámara del microscopio donde son sometidas a alto vacío para que las moléculas de aire no interfieran con el haz de electrones. Para la metalización con oro se utiliza un metalizador Polaron E 500. El equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (FESEM), MERLIN de Carl Zeiss, con capacidad analítica EDX y WDX, de Oxford, que posee un sistema que permite trabajar con todo tipo de muestras tanto en imagen como en análisis, disponible en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada.

1.2.1.6. *Densidad aparente*

La densidad aparente es un parámetro que mide el grado de empaquetamiento de un sólido en el interior de un recipiente. Se determinó pesando en balanza analítica la cantidad de sólido necesaria para ocupar un volumen concreto, con el sólido homogéneamente distribuido. Para minimizar el error manual, se repitió la medida 3 veces, calculando el valor medio de las tres medidas.

1.2.1.7. *Análisis infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)*

El análisis infrarrojo se realizó con un espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum-65 que se muestra en la Figura 1-3. Se introduce en el equipo aproximadamente 1 mg de muestra y se analiza en el rango de 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

El fundamento de este análisis se basa en identificar las bandas a diferente número de onda que aparecen en el espectro y que pueden asociarse a diferentes tipos de enlace en un compuesto químico. El número de onda es directamente proporcional a la energía de la radiación en el rango del infrarrojo coincidente con las energías de vibración del enlace. Un enlace puede tener varios modos vibracionales, dependiendo del tipo de movimiento de los átomos al vibrar, haciendo que las bandas de absorción en el espectro infrarrojo para un enlace sean únicas en cuanto a su longitud de onda y forma. Un espectro de IR es como una “huella dactilar” de la molécula y esto implica que es una técnica idónea para identificar compuestos orgánicos o inorgánicos puros, aunque no es tan adecuada para determinaciones cuantitativas.



Figura 1-3: Espectrofotómetro de IR, modelo Spectrum-65 de Perkin-Elmer.

1.2.1.8. Termogravimetría

Los ensayos realizados para el estudio de la descomposición térmica de los diferentes materiales se han llevado a cabo mediante análisis termogravimétrico, utilizando una termobalanza de Perkin-Elmer modelo STA 6000. Dicha termobalanza se muestra en la Figura 1-4.



Figura 1-4: Termobalanza Perkin-Elmer modelo STA 6000.

En todos los ensayos se han utilizado aproximadamente unos 25 mg de muestra, con una velocidad de calefacción de 10 °C/min y en atmósfera inerte de nitrógeno. El flujo total de gas en todos los casos fue de 20 mL/min y el rango de temperaturas de 30 a 800°C.

1.2.2. Análisis estadístico mediante el modelo neuroborroso (ANFIS) del efecto de la torrefacción sobre el GCR

El modelo neuroborroso es una herramienta para la modelación de sistemas, que combina el uso de redes neuronales en sistemas difusos. El modelo ANFIS (“Adaptive neuro fuzzy inference system”) permite la descripción del comportamiento de sistemas complejos. Este tipo de modelado consiste en una red multicapa de propagación de retroalimentación. Este procedimiento fue desarrollado por Jang et al. (1997).

La aplicación del modelo ANFIS presenta muchas ventajas sobre los modelos de regresión (Jiménez et al., 2008):

- Las constantes obtenidas en el modelo neuroborroso tienen una interpretación física ya que cada una representa el valor medio de cada propiedad (variables dependientes) en las condiciones definidas por la regla neuronal difusa. Esto supone una gran ventaja sobre los modelos polinomiales empleados tradicionalmente.
- El uso de este método proporciona un alto coeficiente de regresión (R^2). Las ecuaciones del modelo neuroborroso proporcionan una predicción muy precisa de la variable dependiente en función de las condiciones de operación.
- Los modelos neuroborrosos permiten prever la influencia de cada una de las variables de operación sobre las variables respuesta.

Este modelo ha sido descrito para dos variables de entrada (variables operacionales) por Zamudio et al. (2010).

En este trabajo, la variable seleccionada como variables respuesta o variable de salida fue el rendimiento energético (calculado con la Ec 1-3), que es una variable que incluye los parámetros del incremento del poder calorífico y la pérdida de masa del material en la torrefacción. Por tanto, se aplicó el modelo para obtener una ecuación que describiera el rendimiento energético de las muestras torrefactadas como función de las variables operacionales del proceso (temperatura y tiempo). La ecuación empleada para ello fue:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^9 c^l \cdot FR_l}{\sum_{l=1}^9 FR_l} \quad \text{Ec 1-8}$$

Donde y_e es el rendimiento energético calculado, c^l es un parámetro constante que se calcula para cada variable y cada nivel. Además, FR_l representa la “Regla Difusa o Fuzzy Rule”, que es la combinación de los 3 niveles (bajo, medio y alto) para cada variable (temperatura (A) y tiempo (B)). Cada regla del método determina la contribución de cada variable en la variable respuesta. La Tabla 1-3 muestra los niveles y las variables usadas en la aplicación del modelo ANFIS al caso estudiado. Cada combinación da como resultado una regla y una constante (c^l).

Tabla 1-3: Valores y niveles de los parámetros operacionales del modelo ANFIS.

Factores	Niveles		
	-1	0	+1
<i>A: Temperatura (°C)</i>	200	250	300
<i>B: Tiempo (min)</i>	15	30	60

El mínimo error de ajuste se obtiene mediante funciones gaussianas. Las ecuaciones de la función gaussiana para cada nivel fueron descritas por Ronda et al. (2015) y son las siguientes:

$$\mu_{bajo} = \exp\left(-0,5 \cdot \left(\frac{x-x_{bajo}}{L}\right)^2\right) \text{ Ec 1-9}$$

$$\mu_{medio} = \exp\left(-0,5 \cdot \left(\frac{x-x_{medio}}{L}\right)^2\right) \text{ Ec 1-10}$$

$$\mu_{alto} = \exp\left(-0,5 \cdot \left(\frac{x-x_{alto}}{L}\right)^2\right) \text{ Ec 1-11}$$

Teniendo todo en cuenta, la Ec 1-9 puede escribirse como:

$$y_e = \frac{c_1 \cdot FR_1 + c_2 \cdot FR_2 + c_3 \cdot FR_3 + \dots + c_8 \cdot FR_8 + c_9 \cdot FR_9}{FR_1 + FR_2 + FR_3 + \dots + FR_8 + FR_9} \text{ Ec 1-12}$$

Todos los valores en la ecuación anterior se obtienen mediante el uso del programa Matlab, empleando el paquete de herramientas de ANFIS (Anfis edit tool) introduciendo los datos experimentales en dicha herramienta. El modelo fue validado empleando un punto test (temperatura=225 °C, tiempo= 20 min, rendimiento energético obtenido=102,70 %).

1.3. Discusión de resultados

1.3.1. Análisis granulométrico

Los resultados obtenidos para el análisis granulométrico del residuo nativo se muestran en la Tabla 1-4. En la misma se incluye el tanto por ciento en masa que representa la fracción de cada tamaño con respecto de la masa total.

Tabla 1-4: Distribución de tamaños de partícula con respecto a la masa total para el residuo nativo.

Tamaño de partícula, mm	% masa
>2,00	1,22
1,40-2,00	4,88
1,00-1,40	42,33
0,710-1,00	10,04
0,500-0,710	12,65
0,355-0,500	5,98
0,250-0,355	6,49
<0,250	16,41
TOTAL	100,00

En el caso del residuo nativo se observa que aproximadamente un 42% de la muestra tiene un tamaño entre 1,00 y 1,40 mm, mientras que el porcentaje de finos es del 16,41%.

Para la realización del resto de ensayos y llevar a cabo la preparación de las muestras torrefactadas se seleccionó la fracción comprendida entre 0,500 y 1,40 mm con el fin de fijar este parámetro de operación, ya que el tamaño de partícula puede afectar al producto obtenido tras el proceso de torrefacción. Esta fracción entre 0,500 y 1,40 mm supone el 65,02% del total.

1.3.2. Poder calorífico y rendimiento energético basado en la materia combustible

En la Tabla 1-5 se muestran los datos de porcentaje de muestra volatilizado en el proceso de torrefacción, porcentaje de cenizas después de la medida del poder calorífico, el porcentaje de materia combustible calculado, el poder calorífico superior así como la relación de poderes caloríficos y el rendimiento energético basado en la materia combustible. La determinación del poder calorífico superior se

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTUDIO DEL PROCESO DE TORREFACCIÓN

lleva a cabo para las 10 muestras que se detallan en el apartado 1.2., con el fin de determinar cuáles de ellas son más interesantes para continuar con el estudio.

Tabla 1-5: Datos de porcentaje volatilizado, cenizas y materia combustible. PCS, Relación de PCS y rendimiento energético basado en la materia combustible.

Material	% Volatilizado	% Cenizas	% Materia combustible	PCS, kcal/kg	Relación de PCS	η_e , %
GCR	-	23,97	76,12	4035,67	1,000	100
GCR 200-15	6,39	20,22	73,39	4227,60	1,048	98,1
GCR 200-30	8,40	20,47	71,13	4291,59	1,063	97,4
GCR 200-60	10,36	21,42	68,22	4216,87	1,045	93,7
GCR 250-15	8,96	20,47	70,57	4541,81	1,125	102,5
GCR 250-30	18,29	20,73	60,98	4225,83	1,047	85,0
GCR 250-60	24,91	22,13	52,97	4311,09	1,068	78,6
GCR 300-15	26,42	22,15	51,43	4892,10	1,212	78,6
GCR 300-30	42,24	23,81	33,95	4608,32	1,142	70,0
GCR 300-60	43,40	22,40	34,20	4466,19	1,107	64,6

Por otro lado, en la Figura 1-5 se muestra un gráfico que representa el rendimiento másico frente al poder calorífico de cada muestra, expresado en MJ/kg. En este sentido, es deseable que la pérdida de masa sea pequeña y que el poder calorífico de la muestra sea lo más elevado posible.

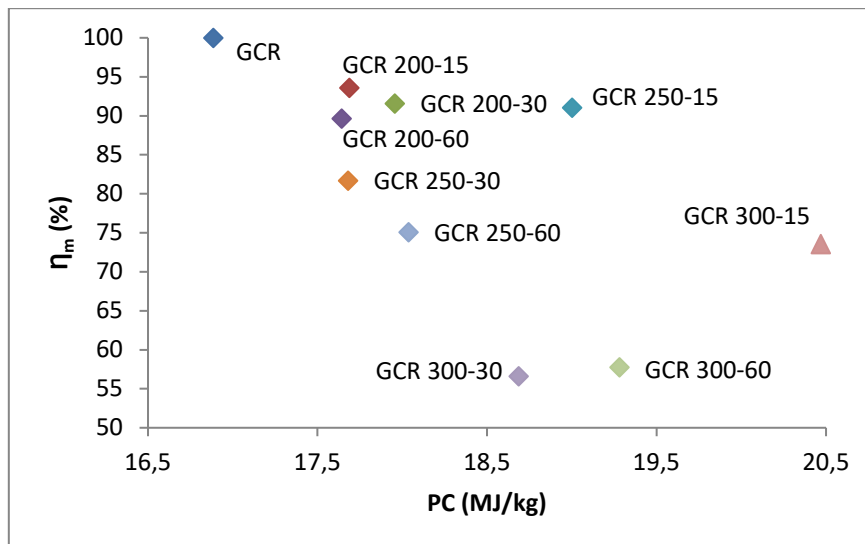


Figura 1-5: Rendimiento másico frente a poder calorífico de cada muestra.

El poder calorífico del GCR nativo tiene un valor de 16,89 MJ/kg, que es un valor similar al de otros residuos como la cáscara de arroz (Cai et al., 2017), el bambú (Chen et al., 2015), la cáscara de coco (Irawan et al., 2017) y las astillas de madera (Colin et al., 2017).

Los resultados muestran que el proceso de torrefacción mejora el poder calorífico de todas las muestras. Además, parte de la masa es volatilizada durante el proceso (Sánchez et al., 2016; Sánchez y San Miguel, 2016; Proskurina et al., 2017). De manera general, conforme aumenta el tiempo de residencia, el rendimiento másico disminuye.

La Tabla 1-5 muestra que para una temperatura de 200 °C, el cambio en el tiempo de residencia tiene un efecto muy ligero en el rendimiento energético alcanzado (el rendimiento energético oscila entre 98,06 y 93,66% a esa temperatura). Esto se debe a que la materia volatilizada no varía mucho en las muestras tratadas en distintos tiempos. El efecto del tiempo de residencia es más notable conforme la temperatura de tratamiento aumenta, mostrando los efectos más significativos a una temperatura de 300 °C (en ese caso, el rendimiento energético oscila entre 78,60 y 64,63%). Estos resultados se encuentran en concordancia con los obtenidos por otros autores para otros residuos como son la cáscara de tomate (Toscano et al., 2015) y los tallos de algodón (Chen et al., 2017).

La muestra que tiene un mayor poder calorífico es la tratada a 300 °C durante 15 minutos. Sin embargo, esa muestra no puede ser considerada como la mejor, ya que el rendimiento másico obtenido es demasiado bajo. La pérdida de masa que ocurre a altas temperaturas es mucho mayor que la que se da a bajas temperaturas, por ello, el rendimiento energético obtenido es más bajo a altas temperaturas.

Por otra parte, el material tratado a 250 °C y durante 15 minutos tiene un rendimiento energético muy próximo a 100%. Otros estudios han encontrado valores similares de rendimiento energético para materiales como la poda del olivar (Martín-Lara et al., 2017). El rendimiento energético siempre tiene que tener un valor por debajo del 100% porque durante el proceso de torrefacción siempre ocurre una pérdida de contenido energético. Los valores que se encuentran por encima del 100% pueden deberse a errores en la determinación del poder calorífico del material.

Finalmente, se consideró conveniente seleccionar una sola muestra en cada una de las temperaturas de tratamiento para llevar a cabo la caracterización físico-química completa, ya que la temperatura tiene un efecto más notable sobre las propiedades del sólido estudiado. Se escogieron las muestras preparadas durante un tiempo de 15 minutos, ya que fueron las que proporcionaron valores más altos de rendimiento energético. Además, tiempos más bajos de residencia suponen también costes energéticos más bajos para el proceso de torrefacción.

1.3.3. Análisis elemental

Los resultados de la Tabla 1-6 muestran que la composición elemental del residuo nativo estudiado es característica de los residuos biomásicos lignocelulósicos con un 34,0% de carbono, 33,0% de oxígeno, 5,9% de hidrógeno y 3,2% de nitrógeno. Los resultados obtenidos son similares a los encontrados por otros autores para la hoja de palma aceitera (Matali et al., 2016) y la biomasa de sorgo (Yue et al., 2017), aunque el contenido en carbono es ligeramente más bajo en el caso del GCR.

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTUDIO DEL PROCESO DE TORREFACCIÓN

Tabla 1-6: Análisis elemental de las muestras de residuo nativo y las muestras torrefactadas con un tiempo de residencia de 15 minutos y tres temperaturas distintas (200, 250 y 300 °C).

Material	% C	%H	%N	%S	%O
GCR	34,02	5,89	3,15	0,02	32,95
GCR 200-15	35,46	5,43	1,53	0,06	31,98
GCR 250-15	35,29	4,83	1,47	0,02	28,08
GCR 300-15	43,78	5,25	2,82	0,07	15,39

En el análisis elemental de las muestras se observa un incremento progresivo del contenido en carbón (la muestra GCR contiene un 34,02% de carbón que aumenta hasta un 43,78% en la muestra torrefactada a 300 °C). Además, también se observa una fuerte disminución del contenido en oxígeno conforme la temperatura de tratamiento aumenta (que disminuye desde un 32,95% hasta un 15,39%). Por otra parte, se observa un decrecimiento leve del contenido en hidrógeno (el porcentaje de hidrógeno oscila entre valores de 5,89 y 4,83%) aunque no se observa una tendencia clara en los datos obtenidos. Esto parece indicar que el contenido en hidrógeno permanece prácticamente constante y la temperatura no tiene influencia sobre este parámetro. Otros autores obtuvieron resultados similares para biomasa de sorgo (Yue et al., 2017) y residuos de almazara (Benavente y Fullana, 2015).

La cantidad de azufre en la muestra es despreciable (inferior a 0,07%), lo que es positivo desde el punto de vista medioambiental, ya que limita las emisiones de SO₂ durante la combustión.

A bajas temperaturas (200 y 250 °C) el cambio en la composición del material es muy leve. La hemicelulosa es el compuesto que más se descompone en el rango de temperaturas comprendido entre 200 y 300 °C. Por tanto, será el componente que se verá más afectado por el proceso de torrefacción. La celulosa también sufre una reestructuración polimérica similar a la de la hemicelulosa mediante reacciones de despolimerización, aunque estas se dan en menor medida (Tumuluru et al., 2011). Por ese motivo, el contenido en oxígeno se vio disminuido notablemente, ya que el

oxígeno presente en la estructura de la celulosa desaparece durante la torrefacción. Esta disminución está de acuerdo con lo obtenido por Sánchez et al. (2016) y Sánchez y San Miguel (2016).

Los cambios en la composición elemental dieron lugar a un decrecimiento de los ratios O/C y H/C en comparación con el material nativo. La misma tendencia se ha observada para diferentes materiales biomásicos (Chen et al., 2015; Madanayake et al., 2017).

La Figura 1-6 muestra el diagrama de Van Krevelen en el que se representan los valores de los ratios O/C y H/C.

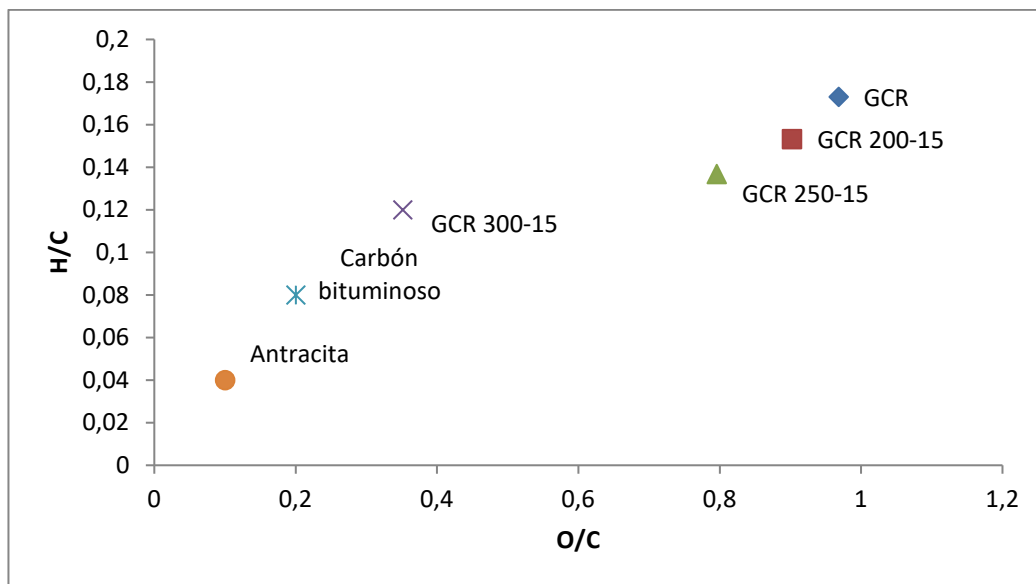


Figura 1-6: Diagrama de Van Krevelen para el material nativo y torrefactado a distintas temperaturas, carbón bituminoso y antracita.

Conforme aumenta la severidad de las condiciones de la torrefacción, el material biomásico se asemeja más a la antracita y al carbón, como puede observarse en el diagrama.

1.3.4. Análisis próximo

La Tabla 1-7 muestra el análisis próximo de las muestras nativa y torrefactadas a temperaturas entre 200 y 300 °C durante 15 minutos.

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTUDIO DEL PROCESO DE TORREFACCIÓN

Tabla 1-7: Análisis próximo de las muestras de residuo nativo y las muestras torrefactadas con un tiempo de residencia de 15 minutos y tres temperaturas distintas (200, 250 y 300 °C).

Material	% Humedad	% Volátiles	% Cenizas	% Carbono fijo
GCR	7,43	56,66	23,97	11,95
GCR 200-15	5,34	55,53	25,54	13,56
GCR 250-15	1,89	52,31	30,31	15,49
GCR 300-15	1,87	47,86	32,69	17,58

El GCR presenta un alto contenido en cenizas (en torno a un 24%), lo que puede suponer un problema para su uso como combustible. Un alto contenido en cenizas puede generar problemas operacionales en la combustión como son la corrosión de equipos, generación de escorias, ensuciamiento y obstrucción de equipos (Saddawi et al., 2012). Por este motivo, se debe evitar el uso de materiales con un alto contenido en cenizas para este tipo de fin.

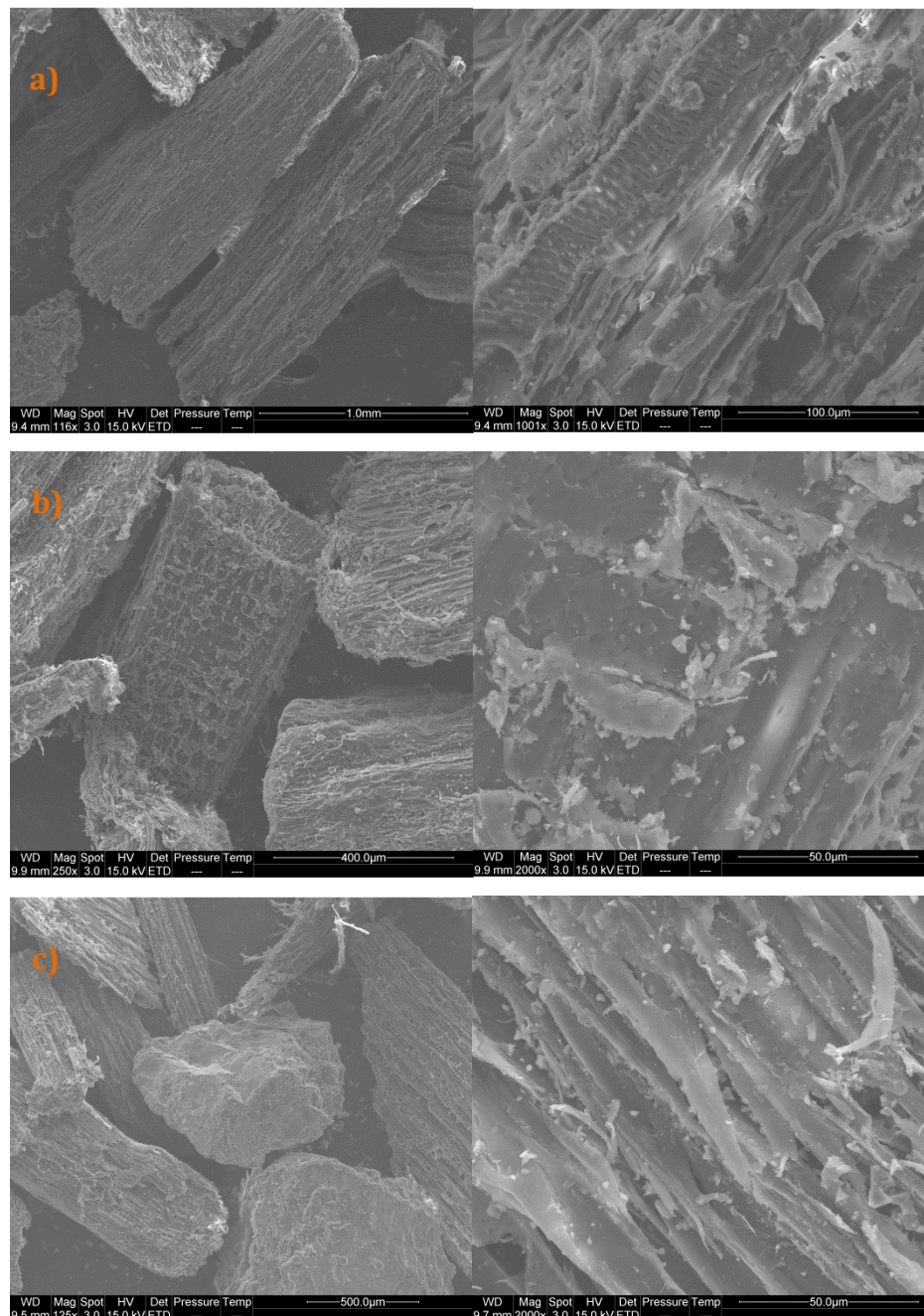
El proceso de torrefacción elimina prácticamente todo el contenido en humedad presente en las muestras. Además, el contenido en materia volátil, que es el que posee un menor contenido energético, también se ve reducido por el proceso de pirólisis suave. Todo ello provoca un aumento del contenido en carbono fijo presentes en las muestras. Un alto contenido en compuestos volátiles implica un material combustible más reactivo y con un poder calorífico más bajo. Un aumento en el porcentaje en carbono y un decrecimiento en la materia volátil supone un aumento del poder calorífico de las muestras, siendo ésta una de las principales ventajas del proceso de torrefacción. Sin embargo, también se observa un incremento en el contenido de cenizas, lo que sería un efecto indeseable de la torrefacción.

Los cambios observados a las temperaturas más bajas de torrefacción (200 °C) son muy leves. Las modificaciones se hacen más visibles para temperaturas superiores a 250 °C. Esto se debe a que a temperaturas inferiores a 250 °C solo se ven afectadas la humedad y los compuestos volátiles más ligeros. Sin embargo, a partir de 250 °C,

empieza la degradación térmica de los componentes poliméricos, que es la responsable de la reducción rápida en la fracción sólida que queda tras el proceso (Correia et al., 2017; Sánchez et al., 2016; Sánchez y San Miguel, 2016).

1.3.5. Efecto de la torrefacción en la morfología

Para estudiar el efecto del proceso de torrefacción en la morfología del material se llevó a cabo la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las imágenes SEM obtenidas se presentan en la Figura 1-7.



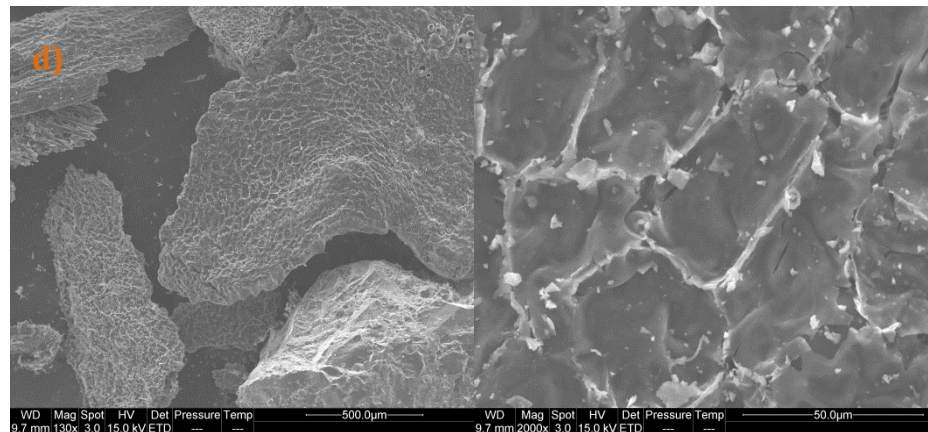


Figura 1-7: Imágenes obtenidas en el FE-SEM para las muestras estudiadas: (a) GCR (b) GCR 200-15, (c) GCR 250-15, (d) GCR 300-15. A la izquierda se muestran imágenes generales y a la derecha el detalle de las mismas.

El material nativo presenta una estructura muy fibrosa, probablemente debido al alto contenido en lignocelulosa que tiene el residuo estudiado. Como ya se ha comentado, durante la torrefacción se produce la eliminación de materia volátil, lo que produce la rotura de epidermis del residuo biomásico. Como resultado, la superficie del material se llena de grietas, fisuras, cavidades y poros que se hacen más significativos a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Otros autores encontraron resultados similares para otros materiales (Cai et al., 2017; Daud et al., 2016). Los cambios estructurales sufridos pueden observarse con claridad, sobre todo a la temperatura más alta de tratamiento (300 °C). Este efecto es más notable a esa temperatura ya que resulta ser cuando la celulosa presente en el material empieza a descomponerse. La estructura por tanto se torna menos fibrosa y más porosa si se comparan con el material nativo (Sabil et al., 2013; Gucho et al., 2015). Las microfotografías del material revelaron la presencia en el material de elementos como el potasio, calcio, silicio, aluminio, magnesio y sodio que pueden observarse en las fotografías como zonas más luminosas. Resultados muy similares se obtuvieron para la poda del olivo, que es un residuo muy similar al GCR (Martín-Lara et al., 2017).

1.3.6. Densidad aparente

La Tabla 1-8 muestra los datos de densidad aparente de las muestras estudiadas.

Tabla 1-8: Datos de densidad real y aparente del residuo nativo y las muestras torrefactadas con un tiempo de residencia de 15 minutos y tres temperaturas distintas (200, 250 y 300 °C).

Material	Densidad aparente, g/cm ³
GCR	0,3015
GCR 200-15	0,3248
GCR 250-15	0,2772
GCR 300-15	0,2603

El proceso de torrefacción parece que disminuye levemente la densidad aparente del sólido, lo que constituye una desventaja desde el punto de vista del almacenamiento del mismo. Esta tendencia puede deberse a la eliminación de compuestos volátiles y humedad, lo que da lugar a un aumento de la porosidad del material (Sánchez et al., 2016; Sánchez y San Miguel, 2016).

1.3.7. Análisis infrarrojo (FT-IR)

La Figura 1-8 muestra el espectro infrarrojo de la muestra nativa y torrefactadas a distintas temperaturas (200, 250 y 300 °C) con el fin de determinar los cambios que sufre la estructura lignocelulósica como consecuencia del tratamiento térmico de torrefacción.

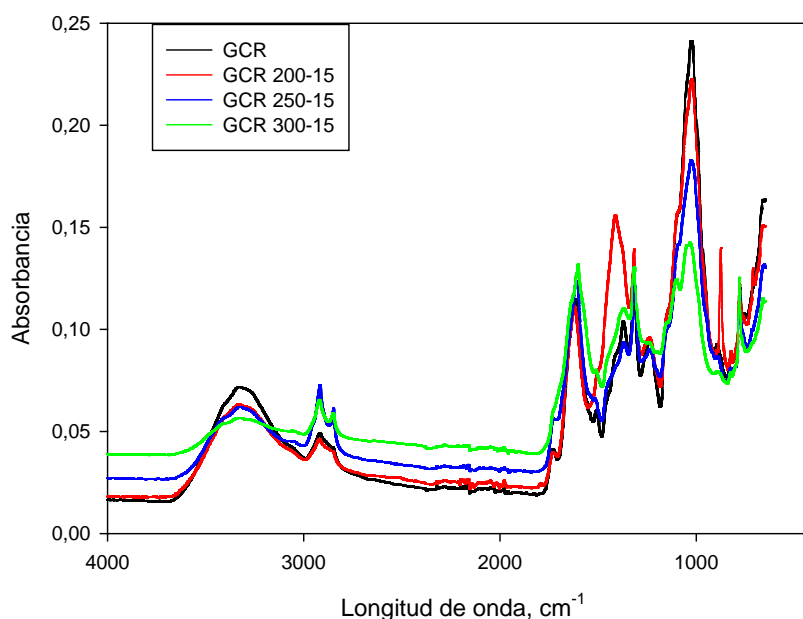


Figura 1-8: Espectro infrarrojo del material nativo y las muestras torrefactadas a 200, 250 y 300 °C.

Por otra parte, la Tabla 1-9 muestra la posición de cada pico, es decir, la longitud de onda en la que aparecen expresada en cm^{-1} , acompañada de la identificación de cada uno de los grupos de acuerdo con lo recogido en bibliografía. Esta tabla facilita la visualización de los picos que aparecen y desaparecen y muestra de manera más clara las diferencias entre los distintos espectros.

Tabla 1-9: Posición de la vibración, en cm^{-1} , de los picos más representativos que se encuentran en el análisis infrarrojo de las muestras nativa y torrefactadas.

GCR $\nu \text{ cm}^{-1}$	GCR 200-15 $\nu \text{ cm}^{-1}$	GCR 250-15 $\nu \text{ cm}^{-1}$	GCR 300-15 $\nu \text{ cm}^{-1}$	Grupos funcionales
3335,35	3326,21	3328,92	3335,87	Grupos -OH
2918,29	2921,19	2919,11	2922,61	Enlace C-H en alifáticos simétricos
-	-	2850,22	2852,19	Enlace C-H en alifáticos asimétricos
1730,52	1733,77	-	-	Grupos C=O en ésteres, cetonas y aldehídos presentes en la hemicelulosa

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTUDIO DEL PROCESO DE TORREFACCIÓN

GCR v cm ⁻¹	GCR 200-15 v cm ⁻¹	GCR 250-15 v cm ⁻¹	GCR 300-15 v cm ⁻¹	Grupos funcionales
1620,00	1623,05	1612,66	1604,10	Grupos C=O aromáticos en lignina
1509,55	-	-	-	Grupos C=O aromáticos en lignina
-	1414,89	-	-	Deformación del enlace C-H en grupos -CH ₃ , -CH ₂ - y en el grupo metoxi (O-CH ₃) en la estructura de la lignina
1374,75	-	1374,46	1371,42	Grupo COO-, deformación del enlace C-H en celulosa y hemicelulosa
1317,23	1317,82	1315,65	1317,23	Enlace C-H en carbohidratos, anillos siringil y guaiaxil
1241,81	1239,83	1238,49	-	Anillos guaiaxil, enlace C-O en lignina; enlace C-O en grupos metoxi aromáticos
-	-	-	1103,32	Grupos C-O-C en celulosa y hemicelulosa
1028,43	1025,87	1028,85	1034,90	Enlace C-H en aromáticos, deformación del enlace C-O en alcoholes primarios y enlace C=O no conjugado
897,50	875,40	-	-	Enlace C-H en celulosa y hemicelulosa
825,17	825,45	-	828,16	Grupos aromáticos mono y policíclicos sustituidos
780,69	781,29	780,13	781,21	Hidrógeno aromático en enlaces C-H
-	-	654,93	663,79	Enlaces glucosídicos en hemicelulosas

Generalmente, la intensidad de la vibración disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento. Las diferencias más notables se observan para el material tratado a 300 °C. Todos los espectros tienen rasgos comunes característicos de los materiales biomásicos, presentando el típico pico del grupo OH a 3330 cm⁻¹, el grupo CH- entre 2980 y 2750 cm⁻¹ y el grupo C=O a 1735 cm⁻¹ (Mei et al., 2016).

El pico ancho que se observa a la longitud de onda de 3335 cm⁻¹, que corresponde al grupo -OH, decrece su intensidad conforme aumenta la temperatura del tratamiento de torrefacción debido a la descomposición de carbohidratos y a la pérdida de enlaces de hidrógeno y agua que se produce como resultado de la degradación de la hemicelulosa y la celulosa. Los dos picos que se observan a 2920 y 2850 cm⁻¹, corresponden con los alifáticos simétricos y asimétricos. Los espectros muestran que estos picos aumentan su intensidad con la temperatura de torrefacción, lo que quiere decir que estos grupos se ven concentrados en los materiales torrefactados. Estos resultados también fueron obtenidos por Toscano et al. (2015) para cáscaras de tomate.

Por otra parte, la banda que aparece a la longitud de onda de 1730 cm⁻¹ corresponde con el grupo C=O y representa la presencia de aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos (Chen et al., 2017). Estos picos disminuyeron su intensidad hasta desaparecer a altas temperaturas de torrefacción, indicando la eliminación de este tipo de compuestos en el proceso.

El pico que se observa a 1620 cm⁻¹, que corresponde a la vibración aromática de la lignina, permanece prácticamente constante tras el proceso de pirólisis. Por tanto, podría afirmarse que el proceso de torrefacción no afecta este tipo de grupos. Sin embargo, el pico que aparece a 1509 cm⁻¹ desaparece. Este cambio puede ser atribuido a las reacciones de carbonización y condensación de la hemicelulosa que se producen durante el tratamiento térmico (Zheng et al., 2015). Además, los picos que aparecen en el rango entre 1375 y 1415 cm⁻¹ y el pico a 780 cm⁻¹ corresponde a los grupos alquilo. La disminución que se observa en la intensidad de estos picos se debe a la degradación de los lípidos, carbohidratos y cadenas alifáticas. Este fenómeno puede estar relacionado con la despolimerización de la hemicelulosa, que

es la fracción que se ve más afectada en el proceso de torrefacción (Benavente et al., 2015).

En el material GCR nativo se observan unos picos altos en el rango de longitudes de onda comprendido entre 1000 y 1200 cm^{-1} . Esos picos disminuyen su intensidad tras el tratamiento térmico, indicando que algunos grupos presentes en la celulosa y la hemicelulosa se rompen debido a reacciones de despolimerización (Balogun et al., 2016). En algunos trabajos previos, las bandas que aparece aproximadamente a 1509, 1415 y 1242 cm^{-1} fueron atribuidos a grupos funcionales presentes en la lignina (Martín-Lara et al., 2017). Todos esos picos disminuyen su intensidad con el tratamiento de torrefacción, lo que puede deberse a reacciones de demetoxilación y policondensación de la lignina y ruptura de enlaces β -O-4 durante el tratamiento térmico. Además, los picos que aparecen por debajo de 900 cm^{-1} se atribuyen a grupos aromáticos mono y polisustituidos. La abundancia de este tipo de grupos sugiere que el material está constituido principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (Pradhan et al., 2016).

Como ya se ha comentado anteriormente, la fracción más afectada en el proceso de torrefacción es la hemicelulosa, seguida por la celulosa. La lignina es la fracción más resistente al tratamiento térmico, de acuerdo con los resultados obtenidos.

1.3.8. Análisis termogravimétrico

En este apartado se lleva a cabo el análisis de la descomposición térmica de los materiales estudiados en atmósfera inerte. La Figura 1-9 muestra la curva termogravimétrica (TG) y la derivada de la curva termogravimétrica (DTG) del material GCR nativo.

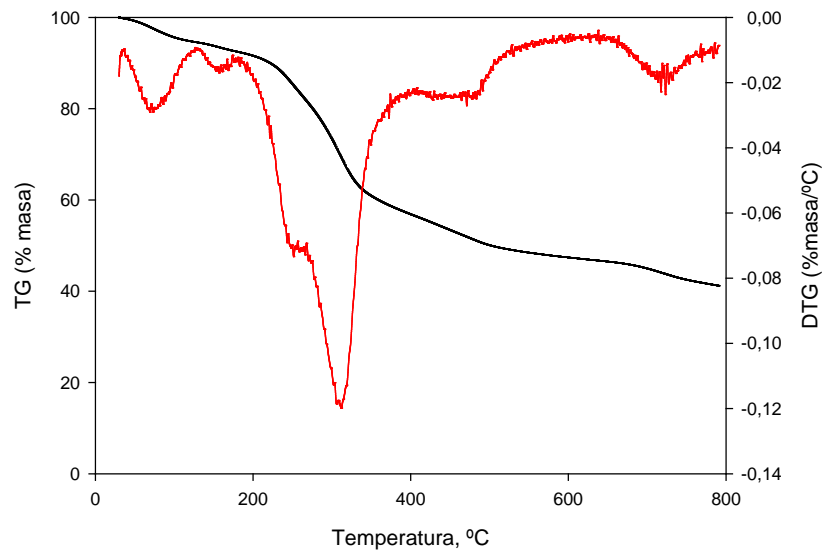
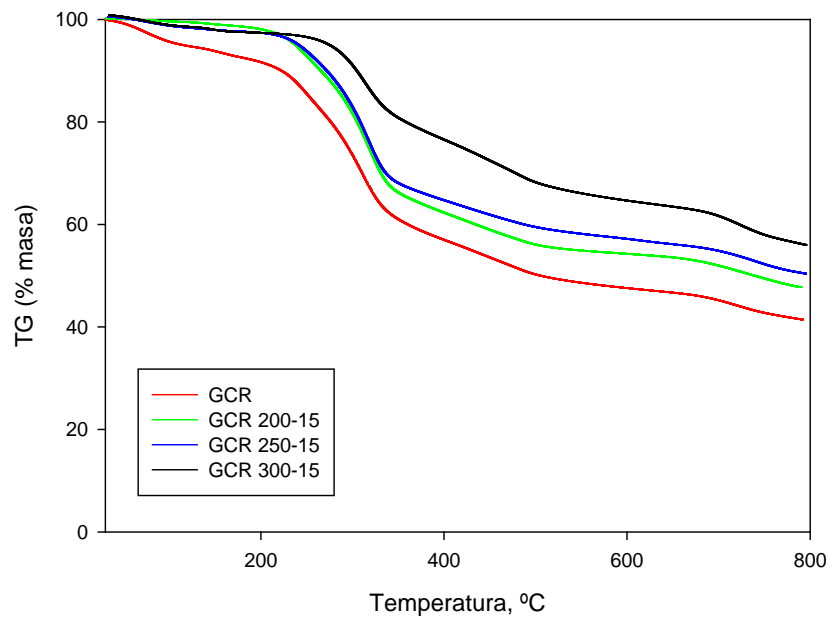
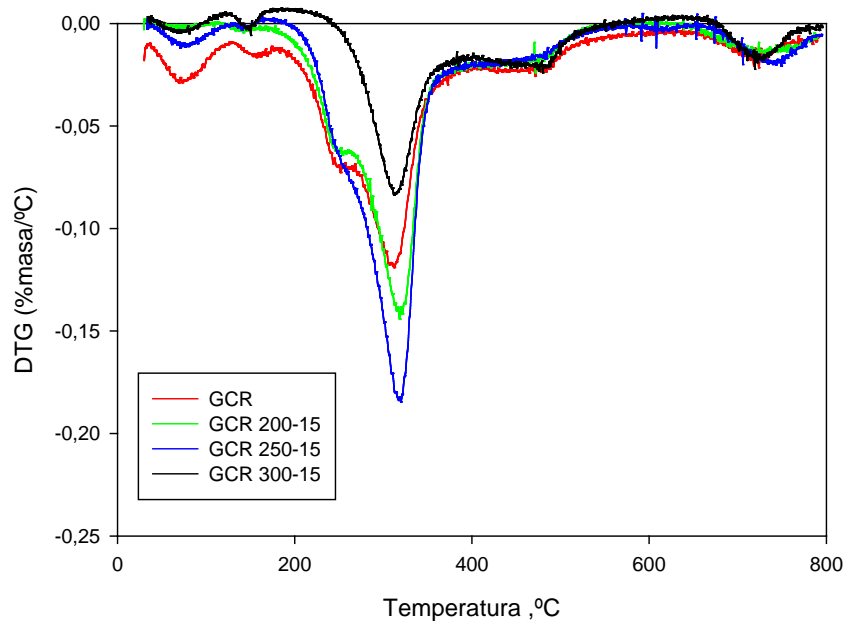


Figura 1-9: TG y DTG del material GCR nativo.

Por otra parte, la Figura 1-10 muestra las curvas TG y la DTG del material nativo y torrefactado a distintas temperaturas. La forma de las curvas es similar a la obtenida para otros materiales lignocelulósicos (Martín-Lara et al., 2016; Ronda et al., 2017)



(a)



(b)

Figura 1-10: Curvas termogravimétricas del material GCR nativo y torrefactado a 200, 250 y 300 °C (a) TG (b) DTG.

En la descomposición térmica del material nativo se observan 5 etapas diferenciadas.

Los dos primeros picos corresponden a la primera etapa de descomposición, que se debe a la eliminación de humedad y ocurre en el intervalo de temperaturas comprendido entre 73 y 150 °C. El primer pico se puede atribuir a la humedad superficial (la humedad enlazada físicamente) mientras que el segundo pico se debe a la humedad de equilibrio (la humedad enlazada químicamente) (Arteaga-Pérez et al., 2015).

Por otro lado, el pico observado a 255 °C, que aparece como un “hombro” del pico grande que aparece a 315 °C, se asocia con la degradación de la hemicelulosa (Barontini et al., 2015). La tercera etapa de descomposición, observada a 315 °C se relaciona con la degradación de la celulosa (Wang et al., 2017). Estos picos son típicos de los materiales biomásicos.

Por su parte, la lignina se descompone en un rango amplio de temperaturas y aparece como una línea de base de toda la curva DTG, debido a su estructura amorfa y su naturaleza heterogénea (Sánchez et al., 2016).

Finamente, aparecen dos etapas más de descomposición que no son habituales en este tipo de materiales. Esos picos se atribuyen a sustancias que no son parte de los componentes mayoritarios de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina) y que podrían ser compuestos inorgánicos como el calcio, hierro, silicio, etc. En este sentido, el pico que aparece a 480 °C ha sido atribuido por otros autores al carbonato sódico y a cloruros de metales alcalinotérreos como el $MgCl_2$ y el $ZnCl_2$ (Carvalho et al., 2015; Li et al., 2012). Finalmente, el pico situado a 720 °C está relacionado con el carbonato cálcico y el sulfato de cobre (Juang et al., 2002; Pan et al., 2016). Los picos que aparecen para el GCR pueden ser atribuidos a estos compuestos ya que al analizar las cenizas del material se encontraron ciertas cantidades de Mg, Zn, Ca y Cu. Además, Callejón-Ferre et al. (2011) también encontraron estos elementos en el residuo proveniente de la agricultura en invernaderos.

La forma de todas las curvas fue similar y solo se observaron cambios ligeros tras el proceso de torrefacción. Conforme la temperatura de torrefacción aumenta, el residuo que queda después del tratamiento es mayor. Este resultado es lógico ya que, durante el proceso de torrefacción, las cenizas y el cabono fijo se ven concentradas, como ya se determinó en el análisis próximo de las muestras (Barontini et al., 2015). Los picos que corresponden a la humedad se vieron disminuidos tras el proceso de torrefacción debido a que este pretratamiento elimina el agua presente en las muestras (Sánchez et al., 2016). Además, el pico asociado con la celulosa aparece solo para las muestras GCR y GCR 200-15. Este pico es eliminado para las muestras tratadas a las dos temperaturas de torrefacción más altas (250 y 300 °C). Como ya se ha mencionado, la torrefacción afecta principalmente a la hemicelulosa, lo que está en concordancia con la eliminación completa de este pico (Sánchez et al., 2016; Chen et al., 2017).

Por su parte, el pico que se atribuye a la celulosa se intensifica conforme la temperatura de torrefacción aumenta. Sin embargo, para la muestra GCR 300-15 el pico decrece su intensidad. Esto puede deberse a que la torrefacción afecta levemente a la fracción celulósica, haciéndola más vulnerable al tratamiento térmico. La altura del pico se ve intensificada porque la velocidad de descomposición de la hemicelulosa se hace mayor. Sin embargo, a la temperatura de 300 °C, la cantidad de celulosa en la muestra es algo menor y por ello, la velocidad

de descomposición disminuye (Strandberg et al., 2017). Finalmente, los picos atribuidos a los compuestos inorgánicos (480 y 720 °C) se ven intensificados tras el tratamiento de torrefacción, probablemente debido a la concentración de éstos en las muestras torrefactadas. Las temperaturas de torrefacción son demasiado bajas para afectar a los inorgánicos presentes en la muestra y por ello, este tipo de compuestos se ven concentrados tras el proceso.

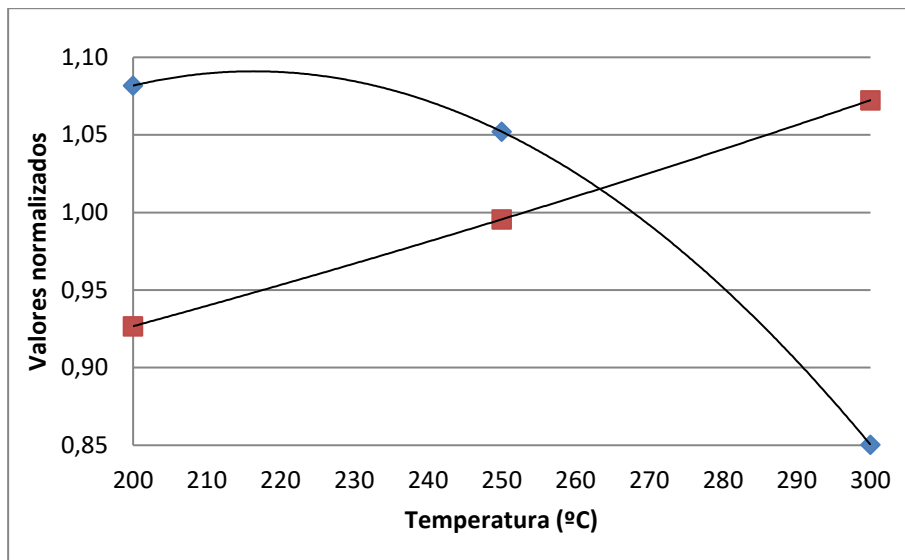
1.3.9. Optimización de las condiciones de torrefacción

Una vez caracterizados los materiales, en este apartado se pretende definir cuáles son las mejores condiciones para optimizar las propiedades del material.

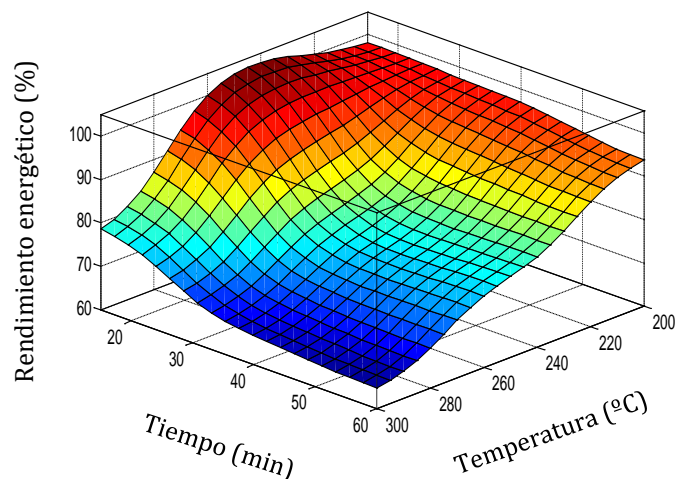
Una vez se fijó el tiempo de residencia en 15 minutos, se llevó a cabo el método propuesto por Lee y Lee (2014), que sirve para determinar cuál es la mejor temperatura para llevar a cabo el proceso de torrefacción. Para ello, se representaron en un gráfico los valores normalizados de poder calorífico y rendimiento másico. Además, se calcularon las curvas de regresión de estos datos. Los valores normalizados se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Valores normalizados} = \frac{x_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 / (n-1)}} \quad \text{Ec 1-13}$$

Donde x_i es la variable y n es el número de puntos experimentales. De acuerdo con esta metodología, la temperatura óptima para la torrefacción corresponde con la intersección de las dos curvas representadas. La Figura 1-11 (a) muestra los datos experimentales normalizados y las curvas de regresión calculadas.



(a)



(b)

Figura 1-11: (a) Optimización de las condiciones de torrefacción por el método de “ganancia y pérdida”. Valores normalizados de poder calorífico superior (puntos rojos) y porcentaje de rendimiento másico (puntos azules) en función de la temperatura (b) Rendimiento energético en función de la temperatura y el tiempo calculados mediante el modelo ANFIS.

Las curvas de regresión del poder calorífico y del rendimiento másico frente a la temperatura sigue una distribución polinómica. El mejor ajuste para el poder calorífico es de primer grado (valor normalizado del poder calorífico= $0.0014566 \cdot T + 0.6340737$). Para el rendimiento másico el mejor ajuste es de segundo grado ($\eta_m = -0.0000344 \cdot T^2 + 0.0148922 \cdot T + 0.5201339$).

Las mejores condiciones para la torrefacción coinciden con la intersección de las dos curvas de regresión, que ocurre a los 263°C. Otros autores encontraron temperaturas óptimas similares usando la misma metodología con el hueso de aceituna de mesa (Sánchez et al., 2016). Por ello, se seleccionó el GCR 250-15 para preparar mezclas con residuo plástico y llevar a cabo los siguientes ensayos (250°C es la temperatura más cercana a 263 °C de las tres temperaturas estudiadas en este trabajo).

Finalmente, los datos experimentales de la Tabla 1-10 fueron ajustados mediante la herramienta ANFIS en el software MATLAB para calcular las constantes del modelo. Esta tabla muestra los valores de las constantes calculadas, el rendimiento energético de cada muestra calculado por el modelo y el error relativo cometido por el modelo en el cálculo de cada uno de los valores.

Tabla 1-10: Resultados experimentales de rendimiento energético y datos obtenidos mediante el ajuste con el modelo ANFIS.

Datos experimentales			Datos del modelo ANFIS				
Condiciones experimentales		Rendimiento energético experimental (%)	Constantes del modelo ANFIS	Niveles		Rendimiento energético calculado (%)	Error relativo del modelo ANFIS (%)
A	B			A	B		
200	15	98,06	$c_1=97,62$	200	15	98,06	0,003
200	30	97,41	$c_2=98,44$	200	37,5	97,41	0,004
200	60	93,66	$c_3=94,36$	200	60	93,66	0,003
250	15	102,46	$c_4=106,10$	250	15	102,49	0,032
250	30	84,97	$c_5=76,90$	250	37,5	84,99	0,018
250	60	78,63	$c_6=78,66$	250	60	78,63	0,005
300	15	78,60	$c_7=77,77$	300	15	78,61	0,008
300	30	70,02	$c_8=65,71$	300	37,5	70,03	0,008
300	60	64,63	$c_9=63,64$	300	60	64,63	0,004

Los valores de anchura de la distribución Gaussiana obtenidos fueron 21,23 para la temperatura (para los tres niveles: bajo, medio y alto) y 9,555 para el tiempo (para los tres niveles: bajo, medio y alto). Los rendimientos energéticos calculados difieren muy levemente de los obtenidos experimentalmente. El coeficiente R^2 obtenido tiene un valor de 0,99999. En consecuencia, se puede asumir que el modelo matemático ajusta muy bien a los datos experimentales.

La Figura 1-11 (b) representa la variación del rendimiento energético en función del tiempo y la temperatura según el modelo ANFIS. De nuevo en este gráfico puede observarse que las temperaturas medias son las más favorables para maximizar el rendimiento energético.

1.3.10. Efecto del plástico en el proceso de torrefacción

El residuo proveniente de la agricultura intensiva en invernaderos está formado por dos fracciones distintas: la biomásica y la plástica. Hasta ahora, se ha analizado el material biomásico de manera independiente. En este apartado se pretende conocer la naturaleza del material plástico, así como la influencia de este en la descomposición térmica del residuo. El material suele contener entre un 1 y un 5% de plástico, que varía según los lotes que recibe la planta de tratamiento de residuos vegetales.

El espectro infrarrojo de la fracción plástica se representa en la Figura 1-12 y es característico del polipropileno (Bajsić et al., 2017). El porcentaje de ceniza presente en el plástico (sin ningún tipo de tratamiento previo) fue del 1,40%, que se corresponde con el contenido en inorgánicos presente en el mismo tales como el carbonato cálcico y el sulfato de bario.

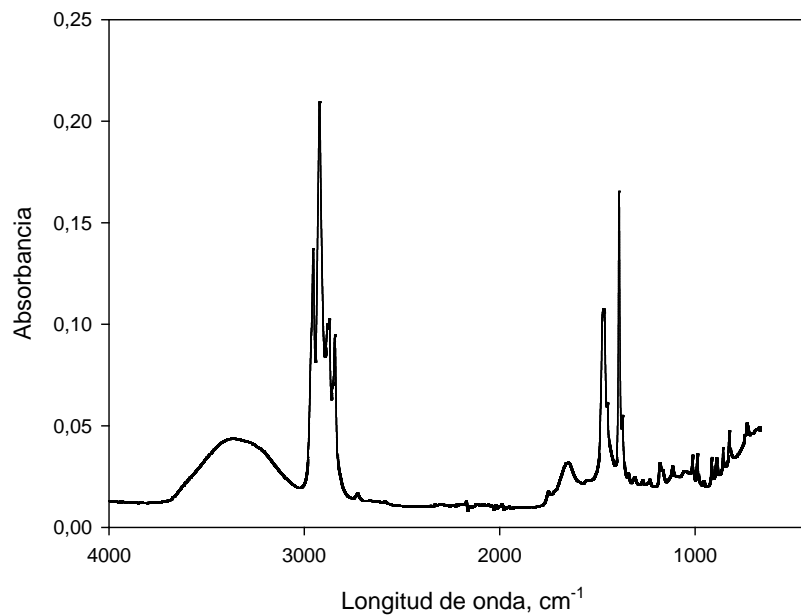


Figura 1-12: Espectro infrarrojo de la fracción plástica del residuo.

La Tabla 1-11 muestra el análisis elemental y próximo de la muestra de plástico nativa y torrefactada en las condiciones óptimas de torrefacción seleccionadas (250 °C y 15 minutos) y mezclas de GCR con un 1% y un 5% de plástico torrefactadas empleando esas mismas condiciones de operación. Además, también recoge los valores de poder calorífico superior y la pérdida de masa sufrida en el proceso de torrefacción.

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTUDIO DEL PROCESO DE TORREFACCIÓN

Tabla 1-11: Análisis próximo y elemental, poder calorífico superior y pérdida de masa sufrida en el proceso de torrefacción por la fracción plástica y las mezclas de GCR con un 1% y un 5% de plástico.

Material	Fracción plástica nativa (P)	Fracción plástica torrefactada a 250°C 15 min (P 250-15)	1% fracción plástica + 99% de GCR torrefactados a 250 °C 15 min (GCR-1%P 250-15)	5% fracción plástica + 95% de GCR torrefactado a 250 °C 15 min (GCR-5%P 250-15)
Análisis elemental				
%C	86,16	84,92	35,71	37,38
%H	13,25	14,42	4,99	5,61
%O	0,31	0,35	27,80	26,69
%N	0,28	0,31	1,46	1,41
%S	0,00	0,00	0,02	0,02
Análisis próximo				
% Humedad	0,45	0,34	1,89	1,90
% Volátiles	97,12	95,31	52,72	54,38
% Ceniza	1,40	1,91	30,03	28,89
% Carbono fijo	1,03	2,45	15,36	14,84
Poder calorífico superior, MJ/kg				
	34,54	32,22	19,14	19,66
Pérdida de masa (%)				
	0,00	1,75	9,99	8,11

Si se comparan las muestras de plástico nativo y torrefactadas se observa que el análisis elemental y próximo de las muestras son muy similares. Esto se debe a que la pérdida de masa durante el proceso de torrefacción a 250 °C y 15 minutos es mínima. Los resultados fueron muy similares a los encontrados por otros autores para el mismo material (Sajdak y Muzyka, 2014). Las diferencias entre los análisis de este trabajo y el de otros autores pueden deberse a que el material empleado estaba sucio, directamente recogido de los cultivos y por ello, puede contener compuestos orgánicos e inorgánicos que pueden cambiar los resultados del análisis próximo y elemental.

El polipropileno está principalmente compuesto por hidrógeno y carbono. La cantidad de humedad presente en el material es muy pequeña y la mayoría de los compuestos de este tipo de plástico son compuestos volátiles. Por otra parte, el contenido en cenizas y en carbono fijo es muy pequeño. El valor del poder calorífico obtenido es característico del polipropileno.

En el proceso de torrefacción del plástico, la principal fracción afectada es la humedad.

Como ya se ha comentado, el residuo que proviene de la planta de tratamiento de residuos vegetales está compuesto por dos fracciones principales: una lignocelulósica (GCR) y otra plástica (polipropileno). Actualmente, las dos fracciones se gestionan por separado. En este trabajo se estudia la posibilidad de tratar ambas fracciones de manera conjunta. La proporción de plástico seleccionada para llevar a cabo el proceso de torrefacción corresponde a valores reales proporcionados por la planta de tratamiento de residuos (el residuo que llega a la planta suele contener cantidades de plástico comprendidas entre el 1% y el 5%).

La Tabla 1-11 muestra también la caracterización de las mezclas de plástico y biomasa torrefactadas. Como puede observarse, la masa volatilizada durante la torrefacción parece no verse afectada por la adición de plástico a la muestra. Sin embargo, el poder calorífico mejora ligeramente cuando se añade plástico, lo que está en concordancia con el incremento en carbono que sufre la muestra. Además, el poder calorífico mejora si lo comparamos con el GCR nativo, ya que el polipropileno tiene un poder calorífico más alto que la fracción biomásica.

Si se comparan los resultados obtenidos para las mezclas con los obtenidos para el material GCR nativo, se observa que el contenido en hidrógeno permanece prácticamente constante y el porcentaje en oxígeno se ve reducido. Con respecto al análisis próximo, el contenido en materia volátil se ve incrementado en las mezclas y el de ceniza disminuye.

Finalmente, se llevó a cabo el análisis de la descomposición térmica del plástico torrefactado (P 250-15) y de la mezcla que contenía un 5% de plástico torrefactada (GCR-5% P 250-15). El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en atmósfera inerte empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La Figura 1-13 muestra las curvas TG de las muestras.

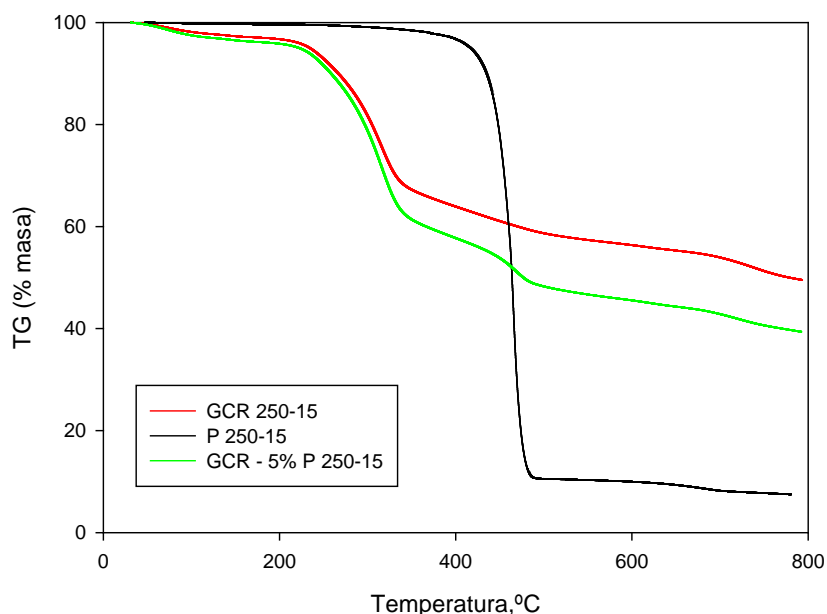


Figura 1-13: Curvas termogravimétricas del plástico torrefactado, GCR torrefactado y mezcla con un 5% de plástico.

La forma de la curva termogravimétrica para el P 250-15 es típica de los materiales plásticos. Cuando se añade el plástico a la fracción biomásica, la principal diferencia que se observa en la curva TG es la cantidad de residuo que queda tras la descomposición térmica. La cantidad de residuo que queda a 800 °C es más baja para la mezcla al 5% comparado con el material GCR 250-15. Esto se debe a que la fracción plástica se volatiliza mucho más que la biomásica. Además, la curva del

material GCR-5% P 250-15 presenta una forma diferente en el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 500 °C, en comparación con la muestra GCR 250-15. Esto puede deberse a la volatilización de la fracción plástica, que ocurre principalmente a esas temperaturas.

Podría decirse que la fracción plástica mejora ligeramente las características del material como combustible, aunque se deben de llevar a cabo una investigación más profunda para confirmar este hecho.

1.4. Conclusiones

Tras llevar a cabo la caracterización del GCR se puede afirmar que se trata de un material biomásico con un alto contenido en cenizas comparado con otros residuos similares. Esto constituye una desventaja desde el punto de vista de su valorización energética. Por ello, se propone llevar a cabo un tratamiento previo de lavado con agua (Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral) que permita reducir el contenido en inorgánicos y lo convierta en un material más apto para fines energéticos.

Por otra parte, en este capítulo se ha investigado la influencia del proceso de torrefacción en el material estudiado. Según los experimentos llevados a cabo, conviene llevar a cabo la torrefacción con tiempos de residencia cortos ya que las características del material obtenido son mejores y además los requerimientos energéticos del proceso, así como el coste, son menores. Además, se ha observado que el proceso llevado a cabo a bajas temperaturas de torrefacción (200 °C) no tuvo gran influencia en las propiedades del sólido estudiado. Las mejores condiciones de torrefacción para el GCR son la temperatura de 263 °C y el tiempo de residencia de 15 minutos. Por otra parte, se observó que el proceso de torrefacción concentraba la cantidad de cenizas presentes en el material.

Finalmente, se observó que la fracción plástica no empeoró las características del sólido torrefactado resultante por lo que se podría hacer un tratamiento conjunto sin necesidad de separar ambas fracciones.

BIBLIOGRAFÍA

Arteaga-Pérez, L.E., Grandón, H., Flores, M., Segura, C., Kelley, S.S., 2017. Steam torrefaction of *Eucalyptus globulus* for producing black pellets: a pilot-scale experience. *Bioresource Technology*, 238, 194–204.

Arteaga-Pérez, L.E., Segura, C., Bustamente-García, V., Gómez-Cápiro, O., Jiménez, R., 2015. Torrefaction of wood and bark from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*: focus on volatile evolution vs feasible temperatures. *Energy*, 93, 1730–1741.

Balogun, A.O., Lasode, O.A., McDonald, A.G., 2016. Thermo-physical, chemical and structural modifications in torrefied biomass residues. *Waste and Biomass Valorization*, 1–8.

Barontini, F., Biagini, E., Bonini, F., Tognotti, L., 2015. An experimental investigation on the devolatilization behaviour of raw and torrefied lignocellulosic biofuels. *Chemical Engineering Transactions*, 43, 481–486.

Bajsić, E.G., Filipan, V., Bulatović, V.O., Mandić, V., 2017. The influence of filler treatment on the mechanical properties and phase behavior of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. *Polymer Bulletin*, 74, 2939–2955.

Benavente, V., Fullana, A., 2015. Torrefaction of olive mill waste. *Biomass & Bioenergy*, 73, 186–194.

Blázquez García, G., Calero de Hoces, M., Martínez García, C., Cotes Palomino, M.T., Ronda Gálvez, A., Martín-Lara, M.A., 2014. Characterizaation and modelling of pyrolysis of the two-phase olive mil solid waste. *Fuel Processing Technology*, 126, 104–111.

Callejón, A.J., Carreño, A., Sánchez-Hermosilla, J., Pérez, J., 2010. Environmental impact of an agricultural solid waste disposal and transformation plant in the Province of Almería (Spain). *Informes de la Construcción*, 62 (518), 79–93.

Callejón-Ferre, A.J., Velazquez-Marti, B., López-Martínez, J.A., Manzano-Agugliaro, F., 2011. Greenhouse crop residues: energy potential and models for the prediction of their higher heating value. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 15, 948–955.

Cellatoğlu, N., Ilkan, M., 2016. Solar torrefaction of solid olive mill residue. *Bioresources*, 11 (4), 10087–10098.

Cai, W., Fivga, A., Kaario, O., Liu, R., 2017. Effects of torrefaction on the physicochemical characteristics of sawdust and rice husk and their pyrolysis behavior by thermogravimetric analysis and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 31 (2), 1544–1554.

Carvalho, W.S., Cunha, I.F., Pereira, M.S., Ataíde, C.H., 2015. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: effect of addition of inorganic salts. *Industrial Crops and Products*, 74, 372–380.

Chen, D., Cen, K., Jing, X., Gao, J., Li, C., Ma, Z., 2017. An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment. *Bioresource Technology*, 233, 150–158.

Chen, W-H., Liu, S-H., Juang, T-T., Tsai, C-M., Zhuang, Y-Q., 2015. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. *Applied Energy*, 160, 829-835.

Colin, B., Dirion, J.-L., Arlabosse, P., Salvador, S., 2017. Quantification of the torrefaction effects on the grindability and the hydroscopicity of wood chips. *Fuel*, 197, 232–239.

Correia, R., Gonçalves, M., Nobre, C., Mendes, B., 2017. Impact of torrefaction and lowtemperature carbonization on the properties of biomass wastes from *Arundo donax* L. and *Phoenix canariensis*. *Bioresource Technology*, 223, 210–218.

Daud, D., Rahman, A.A., Shamsuddin, A.H., 2016. devolatilization studies of oil palm biomass for torrefaction process through scanning electron microscopy. *International Conference on Sustainability Management of Advanced Renewable Energy Technologies (ICARET 2016)*.

Gucho, E.M., Shahzad, K., Bramer, E.A., Akhtar, N.A., Brem, G., 2015. Experimental study on dry torrefaction of beech wood and miscanthus. *Energies*, 8, 3903–3923.

Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Kucukbayrak, S., 2016. Combustion characteristics of torrefied biomass materials to generate power 2016, in: 4 th IEEE International Conference on Smart Energy Grid Engineering, SEGE 2016, 7589530, 226–230.

Irawan, A., Latifah Upe, S., Meity Dwi, I.P., 2017. Effect of torrefaction process on the coconut shell energy content for solid fuel. *AIP Conference Proceedings*, 1826, 020010.

Jang, J.S.R., Sun, C.T., Mizutani, E., 1997. *Neuro-Fuzzy and Soft Computing: A Computation Approach to Learning and Machine Intelligence*. Prentice, New York.

Jiménez, L., Pérez, A., De la Torre, M.J., Rodríguez, A., Angulo, V., 2008. Ethyleneglycol pulp from tagasaste. *Bioresource Technology*, 99, 2170–2176.

Juang, R.-S., Lee, T.-S., 2002. Oxidative pyrolysis of organic ion exchange resins in the presence of metal oxide catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, B92, 301–314.

Lee, S.M., Lee, J.-W., 2014. Optimization of biomass torrefaction conditions by the Gain and Loss method and regression model analysis. *Bioresource Technology*, 172, 438–443.

Li, G.-J., Zhao, R.-Y., Bai, L.-P., 2012. Effects of catalysts on pyrolysis of chlorella. *Advanced Materials Research*. 433–440, 161–165.

Madanayake, B.N., Gan, S., Eastwick, C., Kiat Ng, H., 2017. Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques. *Fuel Processing Technology*, 159, 287–305.

Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Calero, M., 2016. Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through non-isothermal thermogravimetry: effect of heavy metals incorporated by biosorption. *Renewable Energy*, 96, 613–624.

Martín-Lara, M.A., Ronda, A., Zamora, M.C., Calero, M., 2017. Torrefaction of olive tree pruning: effect of operating conditions on solid product properties. *Fuel*, 202, 109–117.

Matali, S., Rahman, N.A., Idris, S.S., Yaacob, N., Alias, A.B., 2016. Lignocellulosic biomass solid fuel properties enhancement via torrefaction. *Procedia Engineering*, 148, 671–678.

Mei, Y., Che, Q., Yang, Q., Draper, C., Yang, H., Zhang, S., Chen, H., 2016. Torrefaction of different parts from a corn stalk and its effect on the characterization of products. *Industrial Crops & Products*, 92, 26–33.

Pan, S.-Y., Chang, E.-E., Kim, H., Chen, Y.-H., Chiang, P.-C., 2016. Validating carbonation parameters of alkaline solid wastes via integrated thermal analyses: principles and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 307, 253–262.

Pradhan, D., Singh, R.K., Bendu, H., Mund, R., 2016. Pyrolysis of Mahua seed (*Madhuca indica*) – production of biofuel and its characterization. *Energy Conversion and Management*, 108, 529–538.

Proskurina, S., Heinimö, J., Schipfer, F., Vakkilainen, E., 2017. Biomass for industrial applications: the role of torrefaction. *Renewable Energy*, 111, 265–274.

Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Almendros, A.I., Pérez, A., Blázquez, G., 2015. Comparison of two models for the biosorption of Pb (II) using untreated and chemically treated olive stone: experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 54, 45–56.

Ronda, A., Pérez, A., Iáñez, I., Blázquez, G., Calero, M., 2017. A novel methodology to characterize and to valorize a waste by a fractionation technology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 140–150.

Ru, B., Wang, S., Dai, G., Zhang, Li, 2015. Effect of torrefaction of biomass physicochemical characteristics and the resulting pyrolysis behavior. *Energy & Fuels*, 29 (9), 5865–5874.

Sabil, K.M., Aziz, M.A., Lal, B., Uemura, Y., 2013. Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel shell. *Biomass & Bioenergy*, 56, 351–360.

Saddawi, A., Jones, J.M., Williams, A., Le Coeur, C., 2012. Commodity fuels from biomass through pretreatment and torrefaction: effects of mineral content on torrefied fuel characteristics and quality. *Energy & Fuels*, 26, 6466–6474.

Sajdak, M., Muzyka, R., 2014. Use of plastic waste as a fuel in co-pyrolysis of biomass. Part I: the effect of the addition of plastic waste on the process and products. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 107, 267–275.

Sánchez, F., Araus, K., Domínguez, M.P., San Miguel, G., 2016. Thermochemical transformation of residual avocado seeds: torrefaction and carbonization. *Waste and Biomass Valorization*, 1–16.

Sánchez, F., San Miguel, G., 2016. Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing. *Biomass & Bioenergy*, 92, 1–11.

Strandberg, A., Holmgren, P., Broström, M., 2017. Predicting fuel properties of biomass using thermogravimetry and multivariate data analysis. *Fuel Processing Technology*, 156, 107–112.

Toscano, G., Pizzi, A., Foppa Pedretti, E., Rossini, G., Ciceri, G., Martignon, G., Duca, D., 2015. Torrefaction of tomato industry residues. *Fuel*, 143, 89–97.

Tumuluru, J.S., Sokhansanj, S., Wright, C.T., Boardman, R.D., Hess, J.R., 2011. Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties and Design of Moving Bed Torrefaction System Model Development. *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2011, ASABE 2011*, 7, 5886–5924.

Volpe, R., Messineo, A., Millan, M., Volpe, M., Kandiyoti, R., 2015. Assessment of olive wastes as energy sources: pyrolysis, torrefaction and the key role of H loss in thermal breakdown. *Energy* 82, 119–127.

Wang, J.-X., Cao, J.-P., Zhao, X.-Y., Liu, T.-L., Wei, F., Fan, X., Zhao, Y.-P., Wei, X.-Y., 2017. Study on pine sawdust pyrolysis behavior by fast pyrolysis under inert and reductive atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 279–288.

Yan, W., Perez, S., Sheng, K., 2017. Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: dry torrefaction and hydrothermal carbonization. *Fuel*, 196, 473–480.

Yue, Y., Singh, H., Singh, B., Mani, S., 2017. Torrefaction of sorghum biomass to improve fuel properties. *Bioresource Technology*, 232, 372–379.

Zamudio, M.A.M., Pérez, A., López, F., García, J.C., Ferial, M.J., Alfaro, A., 2010. Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of *Paulownia trihybrid*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 42, 292–297.

Zheng, A., Jiang, L., Zhao, Z., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., Wang, X., He, F., Li, H., 2015. Impact of torrefaction on the chemical structure and catalytic fast pyrolysis behavior of hemicellulose, lignin, and cellulose. *Energy & Fuels*, 29 (12), 8027–8



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

**CAPÍTULO 2:
ESTUDIO DEL
PRETRATAMIENTO DE LAVADO
DEL MATERIAL**

ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación:

Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G., Calero, M., 2020. Water washing for upgrading fuel properties of greenhouse crop residue from pepper. *Renewable Energy*, 145, 2121-2129.

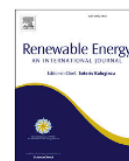
<http://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.143>

Indicios de Calidad

Factor de Impacto: 6,274.

Categoría: Green & Sustainable Science & Technology. Ranking: 9/41 (Q1).

Categoría: Energy & Fuels. Ranking: 19/112 (Q1).



Water washing for upgrading fuel properties of greenhouse crop residue from pepper

Irene Iáñez-Rodríguez, María Ángeles Martín-Lara*, Antonio Pérez, Gabriel Blázquez, Mónica Calero

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071, Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2018

Received in revised form

25 July 2019

Accepted 29 July 2019

Available online 30 July 2019

Keywords:

Ash

Biomass

Demineralization

Pre-treatment

Waste valorization

ABSTRACT

This work investigated the washing pre-treatment in order to upgrade a low grade biomass (greenhouse crop residue). Characteristics of biomass and biomass ashes before and after water washing were studied and compared. Characterization was carried out using techniques such as elemental analysis, proximate analysis, Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectroscopy (ICP-OES), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The main aim of washing was to decrease the quantity of ashes present in this kind of biomass since inorganics cause operational problems in thermal processes. Water washing process at 80 °C was selected as the best temperature since the higher calorific value (HCV) increased a 7.00%. Moreover, a percentage of 46.16% of ash elimination was achieved at that temperature. Additionally, the quantity of problematic inorganic elements such as Cl, Na, Al, Fe and Si was lowered. Moreover, the ash melting temperature shifted to higher temperatures (1200 °C) after the washing. After carrying out the treatment, HCV was enhanced up to 18.07 MJ/kg and the characteristics for the use of the material as a fuel were improved.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

World energy consumption is increasing whereas fossil fuels are depleting. For that reason, new ways for energy generation should be investigated. An interesting alternative to produce clean, renewable and sustainable energy is the use of biomass [1]. Some advantages of this resource are the greenhouse gas neutrality and the wide availability. Nevertheless, biomass presents high moisture content and a lower calorific value compared to fossil fuels. Some pre-treatments such as torrefaction or densification could be applied in order to overcome these problems [2,3].

Some research has been carried out concerning greenhouse crop residue (GCR). Most of them propose mathematical models for predicting the heating value of GCR [4–6]. Greenhouses are productive systems characterized by an intensive and effective use of primary resources. This waste is very abundant worldwide and currently is used for compost production. European legislation currently highlights biomass energy use as one of its priorities [7], which is expected to specifically incorporate biomass obtained

from intensive agriculture. Particularly, the waste derived from crop species of pepper has been fully described in a previous work carried out by Iáñez-Rodríguez et al. [8]. According to the obtained results, this GCR presented a high content of ashes compared to other biomass materials, which is undesirable from the energetic point of view. When torrefaction was carried out with this GCR, improvements in the material characteristics were observed. However, the inorganic content in the samples was increased. It was due to the elimination of volatile compounds and the concentration of ashes that occurred after torrefaction. Typical inorganic elements present in ashes are K, Na, S and Cl. Those elements cause operational problems in combustion equipment such as fouling, corrosion and slagging [9]. The high content of alkali oxides and salts present in this kind of residue could be related to the use of fertilizers during the culture. Sintering and slagging problems are attributed to high content in alkaline compounds in ashes. Potassium compounds evaporate during combustion to form KCl and K₂SO₄. These compounds have a low melting point temperature which leads to operational problems [10].

To reduce the corrosion and deposition problems during combustion due to the presence of undesirable elements there are different methods: 1) the use of blends to change ash behavior and retrain volatile metals in the ash, 2) the use of additives in order to

* Corresponding author.

E-mail address: marianml@ugr.es (M.Á. Martín-Lara).

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.143>

0960-1481/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

2. ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO DE LAVADO DEL MATERIAL

2.1. Introducción

Tras llevar a cabo la caracterización del material nativo y torrefactado en el primer capítulo de esta Tesis Doctoral, se detectó que la cantidad de ceniza que contenía el material era muy elevada comparado con otros residuos biomásicos como las semillas de uva, la cáscara de nuez o el residuo proveniente de la industria olivarera (Ferreira et al., 2016). En este sentido, el alto contenido en cenizas resulta ser muy indeseable desde el punto de vista de su valorización energética.

Cuando se llevó a cabo la torrefacción del material, se observaron mejoras en las características del material como combustible. Sin embargo, el porcentaje de inorgánicos en las muestras aumentó en todos los casos, debido a la eliminación de los compuestos volátiles que ocurre en los procesos de torrefacción. Algunos de los inorgánicos típicos que se encuentran en las cenizas son el potasio (K), sodio (Na), azufre (S) y cloro (Cl). Además, este tipo de material suele presentar un alto contenido en óxidos alcalinos y sales, cuya presencia se debe principalmente al uso de fertilizantes durante el cultivo (Vassilev y Vassileva, 2019). Esos elementos y compuestos normalmente causan problemas operacionales en los equipos de combustión como son la corrosión, las incrustaciones, escorias y deterioro prematuro de los equipos (Vamvuka y Sfakiotakis, 2011). Por ejemplo, los compuestos del potasio se evaporan durante la combustión para formar KCl y K_2SO_4 . Estos compuestos tienen un bajo punto de fusión, lo que favorece que se generen los problemas operacionales antes mencionados (Said et al., 2013).

Para reducir los problemas de corrosión y deposición durante la combustión debido a la presencia de elementos indeseados hay diferentes métodos:

- 1) El uso de mezclas (“blends”) para cambiar el comportamiento de las cenizas y lograr retener los metales volátiles en la ceniza durante la combustión.
- 2) El uso de aditivos para cambiar la composición de las cenizas, la temperatura de fusión y el potencial para emitir compuestos volátiles.
- 3) Disminuir la concentración de elementos clave antes de la combustión mediante métodos de pretratamiento.

Dentro de los posibles pretratamientos, uno de los más sencillos y estudiados es el lavado del material mediante el uso de distintos productos químicos. Por ejemplo, Yoo et al., (2019) estudiaron el lavado mediante una disolución de ácido nítrico de ramas de árbol frutal. Por otra parte, Mazerolle et al., (2019), estudiaron también el efecto del lavado con una disolución de ácido nítrico en la pirólisis rápida de un residuo proveniente de la industria papelera. Además, Rahman et al., (2016) emplearon el lavado con agua para mejorar las características de la cáscara de palma empleando ácido acético para crear un medio ácido y hidróxido sódico para crear un medio básico.

De todos los métodos comentados para mejorar la calidad de los combustibles biomásicos, uno de los más interesantes es el pretratamiento del material mediante lavado con agua sin el uso de ningún reactivo químico (Gudka et al., 2016; Hedman et al., 2015). El hecho de emplear solo agua en el tratamiento del material implica un ahorro económico y además hace que el proceso sea más respetuoso con el medio ambiente. Otros autores han empleado el agua para otros materiales biomásicos similares, encontrando que el contenido en potasio, azufre, sodio, cloro, fósforo y silicio se veía reducidos después del tratamiento. Además, encontraron que conforme aumentaba la temperatura de lavado, el contenido en ceniza se veía más reducido. Sin embargo, la velocidad de eliminación de las cenizas se tornaba muy lenta después de un cierto tiempo de operación (Stefanidis et al., 2015).

Existen numerosas investigaciones que se centran en el estudio de la eliminación de elementos inorgánicos de los materiales biomásicos mediante lavado con agua (Deng et al., 2019; Vassilev y Vassileva, 2019). Por ejemplo, Abelha et al. (2019) consiguieron una eliminación del 90% de cloro y de entre un 60 y un 80% de potasio mediante una combinación de lavado con agua y torrefacción. Hess et al. (2019) realizaron un estudio tecno-económico de la eliminación de ceniza en la biomasa, encontrando que el lavado con agua a 25 y a 50 °C reduce el precio de venta consiguiendo una eliminación aceptable de los alcalinos presentes en el material.

Por las ventajas que presentaba este tratamiento, se decidió llevar a cabo el lavado con el material estudiado en este trabajo (GCR). En este apartado se comparan las

propiedades del material resultante del pretratamiento (a diferentes temperaturas) y el material original que no ha sido sometido a ningún pretratamiento. Se estudia el cambio en la composición de las cenizas y se calculan diferentes índices que permiten calcular la probabilidad de que el material genere problemas operacionales. De este modo, se puede saber si realmente el lavado con agua tiene un efecto positivo sobre las propiedades como combustible del material estudiado o no. Se han llevado a cabo otros estudios usando el mismo material, aunque en diferentes condiciones de lavado (Morales et al., 2017). Además, este material es muy heterogéneo y su composición depende en gran medida del tipo de fertilización y las condiciones climáticas durante su cultivo. Por este motivo se obtienen unos resultados algo diferentes a los obtenidos por otros autores (Garzón et al., 2017; Morales et al., 2017).

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Procedimiento de pretratamiento del material

En este apartado se llevó a cabo un pretratamiento del material con el fin de mejorar sus propiedades como combustible. El procedimiento seguido se detalla a continuación. En primer lugar, se tomaron 15 gramos del material molido y se lavaron con aproximadamente 300 mL de agua destilada, lográndose por tanto una proporción sólido- líquido de 50 g/L. La mezcla obtenida se agitó durante una hora y la temperatura se fijó en distintos valores, según el ensayo. No se probaron distintos tiempos ya que, según otros autores, el porcentaje de eliminación de inorgánicos de las muestras es mucho más dependiente de la temperatura que del tiempo (Gong et al., 2016; Gudka et al., 2016). Se escogieron tres temperaturas para llevar a cabo el lavado: 40, 60 y 80 °C. La nomenclatura abreviada escogida para dichas muestras es GCR W40, GCR W60 y GCR W80, respectivamente. Después del proceso de lavado, el material fue filtrado y secado en una estufa a 60 °C durante 72 horas. Tras ello se pesó el material y se calculó el porcentaje de material que queda tras el proceso de lavado. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas.

2.2.2. Procedimiento de preparación de las cenizas

Se prepararon muestras de ceniza con el fin de detectar si la composición de las mismas mejoraba tras el lavado. Las muestras de ceniza se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito por la norma ISO 18122:2015.

Las muestras se introdujeron en un horno mufla a una temperatura de 550 °C durante 1 hora. El contenido en ceniza fue determinado calculando el porcentaje sólido residual tras la combustión de la muestra. Se prepararon 4 muestras de ceniza: ceniza del material nativo (A-GCR), ceniza del material lavado a 40 °C (A-W40), ceniza del material lavado a 60 °C (A-W60) y ceniza del material lavado a 80 °C (A-W80).

2.2.3. Caracterización del material lavado y nativo

Para caracterizar el material lavado y comparar sus características con las del material nativo, se han llevado a cabo los siguientes ensayos:

- Análisis próximo según lo expuesto en el apartado 1.2.1.4.
- Análisis elemental según lo explicado en el apartado 1.2.1.3.
- Poder calorífico superior según lo expuesto en el apartado 1.2.1.2.
- Análisis infrarojo por transformada de Fourier (FT-IR) según lo expuesto en el apartado 1.2.1.7.
- Análisis termogravimétrico (TGA) según lo recogido en el apartado 1.2.1.8.

2.2.4. Caracterización de las cenizas del material lavado y nativo

2.2.4.1. Análisis de la composición de las cenizas

La composición de las cenizas se determinó mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-masas) con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuadrupolo AGILENT 7500a, con sistema de Ablación Láser Mercantek UV-213. El equipo empleado pertenece al Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada. Se determinó la cantidad de elementos trazas presentes en la muestra (Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Y, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi, To, U).

La determinación de estos elementos se puede utilizar para evaluar el comportamiento de la ceniza en un proceso de conversión térmica o para evaluar la utilización de las cenizas. Por otra parte, la contaminación del combustible o los aditivos del proceso se pueden relacionar.

2.2.4.2. Cálculo de los índices para evaluar la probabilidad de generación de incrustaciones, ensuciamiento y escorias

Se encontraron diferentes índices en bibliografía que permiten evaluar la probabilidad de que el material genere problemas operacionales durante su valorización energética (Gudka et al., 2016). Los problemas operacionales se deben principalmente a la composición de las cenizas, que en ocasiones favorece la generación de incrustaciones y al ensuciamiento y envejecimiento prematuro de las instalaciones. Los índices se calcularon para el A-W80 y el A-GCR. Los índices calculados se recogen a continuación:

- **Ratio base/ácido ($R_{b/a}$)**

$$R_{B/A} = \frac{B}{A} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{\%(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)} \quad \text{Ec 2-1}$$

En la fórmula anterior la B denota la suma de los porcentajes de óxidos básicos presentes en la ceniza, mientras que la A denota la suma del porcentaje de óxidos ácidos en las cenizas.

- **Índice de escoria (R_s) (Slagging index)**

$$R_s = \%S \left(\frac{B}{A} \right) \quad \text{Ec 2-2}$$

Donde %S representa el porcentaje en masa de azufre en la biomasa, mientras que A y B representan lo mismo que en la ecuación 2-1.

- **Índice de viscosidad de la escoria ($S_i(\%)$) (Ratio slag viscosity index)**

$$S_i(\%) = \left(\frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec 2-3}$$

Donde cada óxido metálico representa el contenido en la ceniza en dicho óxido expresado en porcentaje en masa.

- **Índice alcalino (AI) (Alkali index)**

$$AI = \frac{1}{HCV} F_{ash} (F_{K_2O} + F_{Na_2O}) \quad \text{Ec 2-4}$$

Donde HCV representa el poder calorífico superior (High Calorific Value) expresado en GJ kg⁻¹. Por su parte, F_{ash} denota la fracción en masa de ceniza en la biomasa estudiada. F_{K₂O} y F_{Na₂O} representan la fracción en masa del K₂O y el Na₂O en la ceniza.

- **Índice de ensuciamiento (F_u) (Fouling index)**

$$F_u = \frac{B}{A} (Na_2O + K_2O) \quad \text{Ec 2-5}$$

Donde A y B representan lo mismo que en las ecuaciones anteriores. Por su parte, los contenidos en K₂O y Na₂O están expresados en porcentaje en masa.

Por otro lado, otros autores (Hedman et al., 2015) propusieron otros índices interesantes que se calculan de la siguiente manera:

$$I_1 = \frac{K}{Ca+Mg} \quad \text{Ec 2-6}$$

$$I_2 = \frac{Cl}{K+Na} \quad \text{Ec 2-7}$$

$$I_3 = \frac{K+Na+Ca+Mg}{Si+P} \quad \text{Ec 2-8}$$

$$I_4 = \frac{Si}{P} \quad \text{Ec 2-9}$$

Donde cada elemento representa la fracción molar presente en las cenizas.

2.2.4.3. Determinación de la fusibilidad de las cenizas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para determinar la fusibilidad de las cenizas se empleó un analizador METTLER TOLEDO modelo TGA/DSC 1. Los experimentos se llevaron a cabo en crisoles de aluminio con capacidad de μl. El rango de temperaturas empleado en los

experimentos fue desde 30 a 1400 °C. Se empleó un flujo de aire de 50 mL/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min. En cada ensayo se tomó una cantidad de muestra de 5 mg.

2.3. Discusión de resultados

2.3.1. Caracterización del GCR nativo y lavado

2.3.1.1. *Análisis elemental, análisis próximo y poder calorífico superior del material nativo y lavado*

La Tabla 2-1 muestra el análisis elemental, el análisis próximo y el poder calorífico superior de la nativa y de las muestras lavadas a las tres temperaturas (40, 60 y 80 °C).

Tabla 2-1: Análisis elemental y próximo de las muestras GCR, GCR W40, GCR W60 y GCR W80

Material	GCR	GCR W40	GCR W60	GCR W80
<i>Análisis Elemental</i>				
%C	34,02	40,28	39,93	40,36
%H	5,89	5,75	5,84	6,15
%O	32,95	35,26	38,02	39,43
%N	3,15	1,41	1,44	1,75
%S	0,02	0,00	0,00	0,09
<i>Análisis Próximo</i>				
% Humedad	7,02	5,50	5,21	5,78
% Volátiles	56,47	61,60	63,69	64,83
% Cenizas	22,70	17,30	14,77	12,22
% Carbono Fijo	13,80	15,60	16,33	17,16
<i>Poder Calorífico Superior (MJ/kg)</i>				
	16,89	17,25	17,66	18,07

Los resultados de análisis elemental demuestran que el lavado provoca un cambio en la composición del material biomásico estudiado. Concretamente, el porcentaje en carbono aumenta desde un 34 a un 40%. Se observa que la temperatura de lavado no afecta al porcentaje de carbono en las muestras tras el lavado, ya que para las tres temperaturas estudiadas se obtienen porcentajes muy parecidos de carbono. En el caso del contenido en hidrógeno, se observa que éste prácticamente no se ve afectado por el proceso de lavado. Como consecuencia, la relación H/C decrece tras el lavado del material, probablemente debido a la formación de nuevos enlaces intermoleculares que se generan por la hidrólisis de la hemicelulosa y la celulosa durante el pretratamiento (Braga et al., 2014). Con respecto al contenido en oxígeno, se observa un aumento progresivo del porcentaje en oxígeno conforme aumenta la temperatura de lavado. El aumento en el porcentaje de oxígeno se debe a la reducción en el porcentaje en cenizas que ocurre según el análisis próximo. Finalmente, hay que destacar que los contenidos de azufre y nitrógeno son muy pequeños, lo que es muy positivo desde el punto de vista medioambiental, ya que limita las emisiones de NO_x y H_2S . El contenido en nitrógeno decrece cuando se lleva a cabo el proceso de lavado, aunque la temperatura parece no tener mucho efecto en el porcentaje de nitrógeno eliminado. Otros autores han encontrado resultados y tendencias similares después del lavado para diferentes materiales biomásicos (Saddawi et al., 2012; Sulaiman et al., 2013).

Por otra parte, la Tabla 2-1 muestra también los resultados del análisis próximo. El principal objetivo del tratamiento de lavado es el de reducir el porcentaje de ceniza en la biomasa. Como ya se ha comentado, con el lavado se consigue que se reduzca el contenido en ceniza. Esto quiere decir que los compuestos inorgánicos solubles presentes en las regiones amorfas de la celulosa fueron eliminados durante el proceso de lavado, lo que está de acuerdo con lo obtenido por Braga et al. (2014). Además, se observa que el porcentaje de eliminación de ceniza es mayor cuanto mayor es la temperatura de tratamiento.

La Tabla 2-2 muestra el porcentaje de eliminación de ceniza en el material, el tanto por ciento en masa de la muestra, el porcentaje de incremento en el poder calorífico de las muestras y el rendimiento energético de la muestra, todo ello tras el lavado.

2. ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO DE LAVADO DEL MATERIAL

Tabla 2-2: Porcentaje de eliminación de ceniza, porcentaje de material tras el lavado, incremento en el poder calorífico y rendimiento energético del material tras el lavado

	GCR W40	GCR W60	GCR W80
% Eliminación de ceniza	23,82	34,93	46,16
% Masa tras el lavado	76,82	75,86	74,64
% Incremento del poder calorífico	2,17	4,56	7,00
% Rendimiento energético del lavado	78,49	79,32	79,87

Según los resultados obtenidos, los porcentajes de eliminación de cenizas son del 23,82%, 34,93% y 46,16% para las temperaturas de 40, 60 y 80 °C, respectivamente. Por ello, se puede concluir que la temperatura de 80 °C es la más favorable para reducir el contenido en cenizas y por tanto, reducir los problemas operacionales en la combustión que se pueden derivar del contenido en cenizas del material. Se puede también concluir que el pretratamiento de lavado es interesante para mejorar la calidad del GCR como combustible. Sin embargo, serían necesarios estudios más profundos para estudiar la viabilidad y la rentabilidad del proceso. La viabilidad viene determinada por aspectos como la pérdida de masa del material, el rendimiento energético del material después del lavado y los costes económicos del proceso. Por otra parte, hay que tener en cuenta que, aunque el porcentaje de eliminación es alto a 80 °C, el porcentaje de ceniza presente en la muestra sigue siendo de en torno al 12%. El porcentaje de ceniza que aún está presente en la muestra tras el lavado puede ser usado en fertilización, construcción y fabricación de cementos (Garzón et al., 2017).

Por otra parte, se observó que la pérdida de masa del material tras el lavado es prácticamente constante independientemente de la temperatura de lavado empleada. Además, el rendimiento energético, que fue calculado como porcentaje teniendo en cuenta el aumento de poder calorífico y la pérdida de masa del material,

se mantuvo también prácticamente constante para todas las temperaturas estudiadas (Tabla 2-2).

En lo que respecta al porcentaje en carbono fijo, se observa un incremento en el mismo, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis elemental. El contenido porcentual en materia volátil se vio incrementado, lo que es muy positivo para aumentar la eficiencia del proceso de combustión del material (Sulaiman y Abdullah, 2014). También se observó que la temperatura del proceso de lavado no tuvo un efecto notable en el porcentaje de humedad de la muestra (después del lavado todas las muestras presentaban en torno a un 5,5% de humedad). Es lógico que todas las muestras presentaran un contenido similar en agua ya que todas fueron secadas en las mismas condiciones después del lavado. Además, las muestras se almacenaron en viales separados en contacto con el aire. Como consecuencia, se puede afirmar que la humedad contenida en las muestras se corresponde con la humedad de equilibrio. La diferencia en el contenido en humedad entre el GCR nativo y el lavado podría estar relacionado con el cambio en la estructura de la celulosa en el material tras el lavado, que podría ser más amorfo en las muestras pretratadas (Braga et al., 2014).

Finalmente, también se observa que el poder calorífico aumenta tras el tratamiento. Se observan incrementos del poder calorífico del 2,2%, 4,6% y 7,0% para las temperaturas de 40, 60 y 80 °C, respectivamente (Tabla 2-2). Esto está de acuerdo con el incremento en carbono y la disminución de ceniza observadas. Un efecto similar fue observado por los autores Deng et al. (2013) para seis tipos de biomasa diferentes: paja de trigo, paja de arroz, tallos de maíz, tallos de algodón, madera de nuez india y cáscara de arroz. Tras el lavado se logra alcanzar un valor de 18 MJ/kg para el GCR, que es un valor más similar al de otros materiales biomásicos de mayor calidad como combustibles como la poda del olivo (Ronda et al., 2016).

Finalmente, se podría afirmar que el tratamiento de lavado proporciona al material mejores propiedades para su uso como combustible, reduciendo su contenido en humedad y ceniza e incrementando su porcentaje en materia volátil y en el valor del poder calorífico. Estos resultados son coherentes con lo obtenido por otros autores en estudios similares (Deng et al., 2013; Morgan et al., 2016). En resumen, el material obtenido es más adecuado para su uso en operaciones de combustión. La

temperatura escogida como mejor para llevar a cabo el tratamiento es la de 80 °C, aunque se deberían llevar a cabo estudios más profundos para confirmarlo.

2.3.1.2. *Análisis infrarrojo de las muestras nativa y lavadas*

La Figura 2-1 muestra el espectro infrarrojo de las muestras de GCR nativo y GCR lavado a las tres temperaturas estudiadas (40, 60 y 80 °C). En general, la forma de las curvas es muy similar para todas las muestras estudiadas y los cambios observados son muy leves.

Tabla 2-3 muestra la posición de los picos encontrados en cm^{-1} . Cada pico se relaciona con un grupo funcional, de acuerdo con lo encontrado en bibliografía (Traoré et al., 2015; Zhao et al., 2016; Zheng et al., 2015). Solo algunos picos se ven afectados por el lavado, decreciendo la intensidad de vibración. Los cambios observados son más intensos cuanto mayor es la temperatura de tratamiento de las muestras.

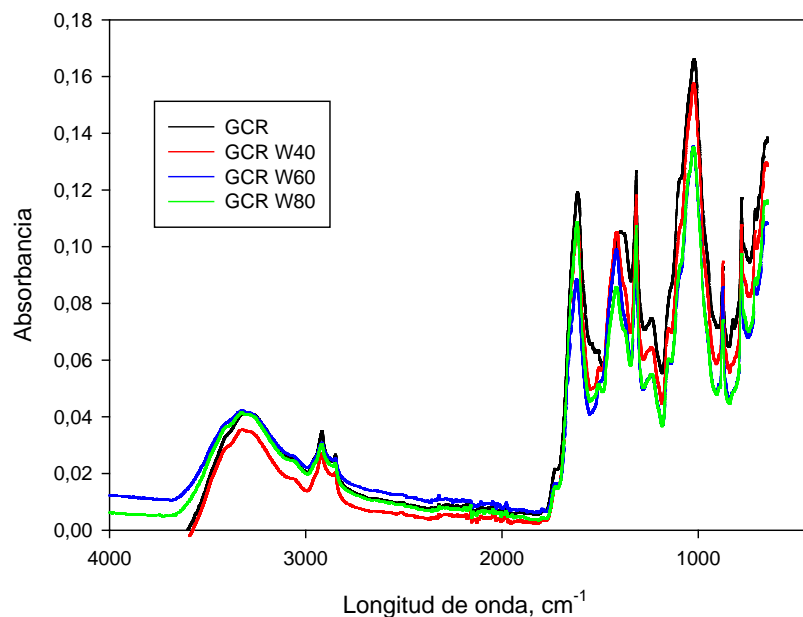


Figura 2-1: Espectro infrarrojo de las muestras GCR, GCR W40, GCR W60 y GCR W80.

Tabla 2-3: Longitud de onda e identificación de cada uno de los picos infrarrojos para las muestras GCR, GCR W40, GCR W60 y GCR W80.

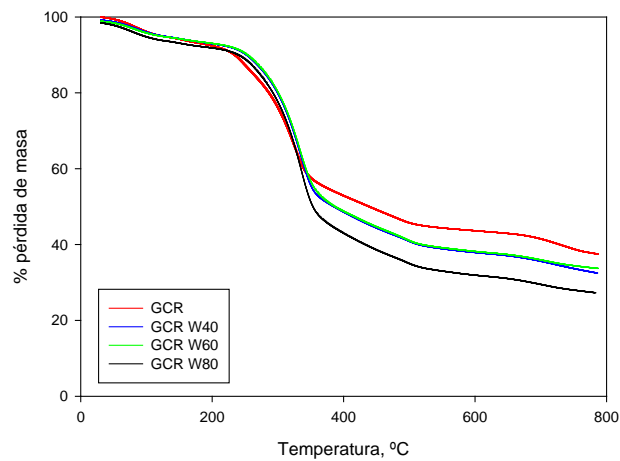
GCR ν cm^{-1}	GCR W40 ν cm^{-1}	GCR W60 ν cm^{-1}	GCR W80 ν cm^{-1}	Grupos funcionales
3286	3324	3330	3331	Vibración grupos -OH (Zhao et al., 2016)
2919	2919	2919	2919	Enlaces C-H en alifáticos asimétricos (Zhao et al., 2016)
1617	1618	1622	1620	Vibración aromática en lignina, grupos C=O (Zheng et al., 2015)
1419	1418	1419	1419	Deformación del enlace C-H en grupos -CH ₃ y -CH ₂ - y en el grupo metoxi (O-CH ₃) de la estructura de la lignina (Zheng et al., 2015)
1396	-	-	-	Grupos COO-, deformación del grupo C-H en la celulosa y hemicelulosa (Zheng et al., 2015)
1316	1316	1317	1317	Vibración del grupo C-H en carbohidratos y anillos syringyl y guaiacyl (Zheng et al., 2015)
1023	1027	1027	1026	Grupos C-O en celulosa y lignina (Traoré et al., 2015)
875	875	875	875	Grupos C-H fuera del plano del anillo de glucose en celulosa y hemicelulosa y en anillos guaiacyl en lignina (Traoré et al., 2015)
780	780	780	780	Grupos C-H en anillos aromáticos (Zhao et al., 2016)

Las curvas obtenidas presentan la forma típica de los materiales biomásicos con picos en torno a 3330 cm^{-1} (grupos -OH), 2900 cm^{-1} (enlaces C-H en alifáticos asimétricos) y 1700 cm^{-1} (grupos C=O). No se observa ningún efecto del lavado para el pico de 3330 cm^{-1} , lo que significa que los grupos -OH no se ven afectados por este tratamiento del material. Sin embargo, el pico situado en torno a los 2919 cm^{-1} decrece su intensidad conforme aumenta la temperatura de lavado, lo que significa que los enlaces C-H en los compuestos alifáticos asimétricos se ven afectados por el tratamiento. Los picos a longitudes de onda inferiores a 1600 cm^{-1} decrecen también su intensidad con la temperatura de lavado. Este decrecimiento puede deberse a la eliminación de compuestos inorgánicos que ocurre durante el proceso de lavado. Estos inorgánicos deberían estar enlazados a los grupos que cambian su intensidad tras el tratamiento.

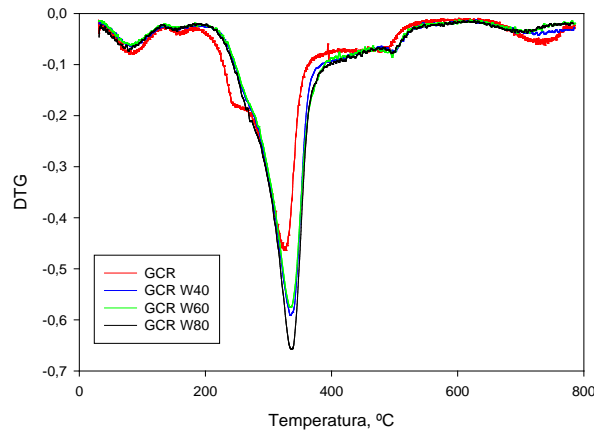
Los elementos inorgánicos parecen disminuir la vibración de los grupos. La diferencia más importante entre la muestra nativa y las lavadas se observa a longitudes de onda inferiores a 1700 cm^{-1} , lo que está de acuerdo con los resultados encontrados para bagazo de caña de azúcar por los autores Rodríguez-Machin et al. (2018).

2.3.1.3. Análisis termogravimétrico de las muestras nativa y lavada

La Figura 2-2 muestra las curvas termogravimétricas (TG) y la derivada de las curvas termogravimétricas (DTG) de los materiales lavados y nativo. Los experimentos fueron llevados a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno. Las curvas obtenidas fueron similares a las de trabajos llevados a cabo por otros autores con residuos como cáscara de almendra u orujillo (Martín-Lara et al., 2017), paja de colza (Xu et al., 2017) y bagazo de caña de azúcar (Morais et al., 2017).



(a)



(b)

Figura 2-2: Curvas TG (a) y DTG (b) de los materiales GCR, GCR W40, GCR W60, GCR W80.

En lo que respecta a la muestra nativa y como ya se ha comentado en el capítulo anterior, se observan cinco picos en la curva DTG. Cada pico corresponde con la degradación de un componente mayoritario. Los picos observados por debajo de 150 °C se atribuyen a las humedades superficiales y de equilibrio, respectivamente (Martín-Lara et al., 2016; Parascanu et al., 2017; Tao et al., 2010). La segunda etapa de descomposición aparece como un pequeño codo a unos 255 °C y se corresponde con la descomposición de la hemicelulosa (Rodríguez-Machín et al., 2018; Zhou et al., 2017). El pico más prominente aparece en torno a 315 °C y se corresponde con la celulosa (Rahman et al., 2016). El cuarto y quinto pico no son típicos de los materiales biomásicos y se deben a la presencia de compuestos inorgánicos en el

material. El pico que aparece a 480 °C se debe a la presencia de compuestos como el $MgCl_2$ y el $ZnCl_2$ mientras que el que aparece a unos 720 °C podría atribuirse al carbonato de calcio y al sulfato de cobre. La presencia de magnesio en el material se ha probado mediante el análisis de los compuestos traza presentes en las cenizas (Tabla 2-4). Finalmente, cabe destacar que la descomposición de la lignina no aparece como un pico independiente en la curva DTG, ya que este compuesto se descompone en un amplio rango de temperaturas y por tanto, viene representado por una línea base en la curva DTG (Vamvuka y Sfakiotakis, 2011).

Tabla 2-4: Elementos traza presentes en las cenizas del GCR.

Elemento	Concentración del elemento (mg/kg)
Berilio (Be)	0,39
Escandio (Sc)	13,30
Vanadio (V)	17,88
Cromo (Cr)	41,63
Manganeso (Mn)	282,07
Cobalto (Co)	4,58
Níquel (Ni)	27,16
Cobre (Cu)	54,18
Cinc (Zn)	180,07
Arsénico (As)	3,70
Itrio (Y)	2,87
Molibdeno (Mo)	8,25
Cadmio (Cd)	0,16
Indio (In)	0,02
Estaño (Sn)	6,50
Antimonio (Sb)	3,83
Bario (Ba)	98,36

La forma de las curvas del material lavado es muy similar a la del material nativo, aunque las primeras se encuentran ligeramente desplazadas hacia la derecha. Esto podría deberse a que el tratamiento de lavado mejora la estabilidad térmica de las muestras (Cen et al., 2016). Las curvas correspondientes al material lavado a 40 °C y a 60 °C están prácticamente superpuestas. Esto indica que, a bajas temperaturas de tratamiento, la temperatura no tiene un gran efecto sobre las características del material. Sin embargo, se observan diferencias más significativas para la muestra lavada a 80 °C. El tratamiento de lavado se realizó con el fin principal de eliminar la cantidad de cenizas presentes en el material. Las curvas TG muestran que cuanto mayor es la temperatura de tratamiento, menor es la cantidad de residuo que queda tras el proceso de descomposición térmica. Esto está de acuerdo con los datos obtenidos en el análisis próximo de la muestra. El residuo que se obtiene al final de proceso de descomposición térmica es la suma de las cenizas o compuestos inorgánicos y el biochar. El proceso de lavado elimina inorgánicos lo que repercute en una menor formación de biochar. Esto se debe a que los compuestos inorgánicos podrían actuar como catalizador en la formación de char de acuerdo con lo indicado en bibliografía (Cen et al., 2016; Said et al., 2013; Vamvuka et al., 2011).

Por otro lado, se observa que el primer pico de la curva DTG no se ve afectado por el proceso de lavado de una manera notable. Esto se debe a que se produce un cambio muy pequeño en el contenido en humedad tras el proceso de lavado (el GCR nativo presentaba un 7% de humedad frente al 5,5% que presentaban los materiales lavados).

Además, el pico que corresponde a la degradación de la hemicelulosa desaparece en todas las muestras lavadas. Esto puede deberse a que el pico se desplaza ligeramente a la derecha. Como consecuencia, queda eclipsado detrás del siguiente pico, que corresponde a la descomposición de la celulosa.

El pico correspondiente a la descomposición de la celulosa aumenta su altura conforme aumenta la temperatura de lavado. Este incremento viene dado por un aumento de la velocidad de descomposición del compuesto. Este aumento se debe a la eliminación de compuestos inorgánicos que hace que la celulosa sea más accesible

para la descomposición térmica (Sulaiman et al., 2013). Además, esto puede deberse a que los elementos inorgánicos actúan como diluyentes en el material nativo, lo que causa una inhibición de la velocidad de reacción (Vamvuka y Sfakiotakis, 2011). Adicionalmente, se observa que el pico de la celulosa se desplaza ligeramente hacia la derecha también. El desplazamiento de los picos de la hemicelulosa y celulosa ha sido observado también por otros autores para otros materiales biomásicos como el *Micanthus* y la paja de trigo. El desplazamiento se debe a la eliminación de inorgánicos que catalizan el proceso de descomposición térmica (Braga et al., 2014). Cuando los inorgánicos son eliminados de las muestras tras el lavado, las temperaturas de descomposición se hacen mayores (Saddawi et al., 2012). Por otro lado, el pico que se situaba a 480 °C aumenta su altura ligeramente tras el lavado, probablemente debido a la concentración de Mg que ocurre en el proceso de lavado. Finalmente, la altura del pico a 750 °C decrece conforme aumenta la temperatura de lavado. Este efecto era esperado ya que la cantidad de inorgánicos es reducida tras el lavado.

2.3.2. Caracterización de las cenizas del material nativo y lavado

2.3.2.1. Composición de la ceniza

Los elementos traza presentes en la muestra de cenizas obtenida del material nativo se presentan en la Tabla 2-4. Los elementos más abundantes en dicha muestra son manganeso, cinc, bario, cobre y cromo, por ese orden. La cantidad de elementos traza varía mucho dependiendo del tipo de residuo. Gudka et al. (2016) presenta una tabla con diferentes tipos de biomasa y la presencia de elementos traza en los mismos. Las cantidades de los elementos presentes en el GCR no son similares al de ninguno de los materiales presentados en dicha tabla. Estas diferencias se deben a que los contenidos en dichos elementos son muy dependientes del tipo de fertilización llevada a cabo durante el cultivo.

Por otro lado, también se analizó la presencia de óxidos metálicos y los contenidos en cloro en las cenizas del material nativo y el material lavado a 80 °C (se analiza solo esta muestra de material lavado ya que se ha seleccionado la temperatura de 80 °C como la que proporciona unas mejores características como combustible). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2-5.

Tabla 2-5: Contenido en cloro y óxidos metálicos en las cenizas de material nativo y lavado a 80 °C.
Porcentajes de eliminación (-)/aumento (+) tras el lavado a 80 °C.

Compuesto	A-GCR	A-W80	% Incremento/eliminación
Al ₂ O ₃ %	3,497	2,719	- 22,25
CaO %	8,925	34,805	+ 289,97
CuO %	0,004	0,008	+ 100,00
Fe ₂ O ₃ %	9,543	0,528	- 94,47
MgO %	3,335	6,743	+102,19
Na ₂ O %	1,347	0,217	- 83,89
K ₂ O %	12,528	13,050	+ 4,17
P ₂ O ₅ %	1,107	1,977	+ 78,59
SiO ₂ %	1,217	0,481	- 60,48
TiO ₂ %	0,168	0,193	+ 14,88
Cl ⁻ %	1,555	0,576	- 62,96

El conocimiento de la composición de las cenizas es muy importante para determinar si un determinado material es adecuado para la generación de energía. Tal es el caso de algunos problemas operacionales como las incrustaciones y el deterioro y corrosión prematura de los equipos que utilizan un combustible cuyas cenizas tienen determinados compuestos, que pueden deberse a la existencia de altas concentraciones de algunos elementos.

Se observa que después del lavado se consigue una gran reducción de determinados óxidos como son Fe₂O₃, Na₂O₃ y SiO₂. El contenido en cloruros también se ve reducido en gran medida. El contenido en Al₂O₃ también disminuye, aunque de manera más leve. La cantidad de algunos óxidos como el K₂O and TiO₂ permanece prácticamente constante. Finalmente, existen algunos óxidos cuya concentración en las cenizas aumenta, como son el CaO, CuO, MgO y P₂O₅. Algunos autores (Vamvuka

y Sfakiotakis, 2011) estudiaron el efecto del lavado en el proceso de pirólisis de cultivos energéticos perennes. En ese estudio, el lavado redujo de manera significativa el contenido en cenizas del material, consiguiendo hasta un 65% de reducción. El proceso redujo en gran medida la concentración de K_2O , P_2O_5 and Cl . Los resultados de dicho estudio solo están en concordancia en el caso del cloruro. Esto podría deberse a las diferencias en la estructura del material y en la cantidad inicial de inorgánicos presente en la biomasa.

Por otra parte, la eliminación de óxido de sodio que se consigue en el presente trabajo está en concordancia con la mayoría de estudios llevados a cabo en este campo (Jenkins et al., 1996; Liaw y Wu, 2013; Saddawi et al., 2012, Werkelin et al., 2010). Sin embargo, la eficiencia de la eliminación de elementos como el K, Ca y Mg fue muchos más elevada en el estudio llevado a cabo por Gudka et al., (2016) para materiales similares.

Como se expuso previamente en el apartado de materiales y métodos de este capítulo, existen una serie de índices que se recogen en bibliografía y que permiten determinar la probabilidad de que se produzcan problemas operacionales durante la combustión de la biomasa. Los valores de estos parámetros calculados para el GCR nativo y lavado a 80 °C se recogen en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6: Índices calculados para predecir la probabilidad de generación de incrustaciones y deterioro en los equipos de combustión de los materiales GCR y GCR W80.

Índice	GCR	GCR W80
<i>Relación base/ácido</i>	7,31	16,31
<i>Índice de escoria</i>	0,15	1,47
<i>Índice de viscosidad de la escoria</i>	5,29	1,13
<i>Índice alcalino</i>	1,97	1,11
<i>Índice de ensuciamiento</i>	1,01	2,16

El índice de escoria para el GCR nativo tiene un valor de 0,15 que tras el lavado se convierte en un 1,47. De acuerdo con la bibliografía, valores de índice de escoria por

debajo del 0,6 indican poca probabilidad de generación de escorias, mientras que valores comprendidos entre 0,6 y 2,0 indican una propensión media a la generación de escorias (Gudka et al., 2016). De acuerdo con este índice, la probabilidad de formar escoria aumenta para el GCR tras el tratamiento de lavado.

Por su parte, la ratio base/ácido dobla su valor (desde 7,31 para el material nativo hasta 16,31 tras el lavado). Valores entre 0,4 y 0,6 indican una baja temperatura de fusión de las cenizas (Gudka et al., 2016). Es deseable que la temperatura de fusión de las cenizas sea alta, con el fin de que no se fundan en los equipos y generen problemas operacionales. Por este motivo, los valores obtenidos para este parámetro son muy positivos desde el punto de vista de la combustión.

En cuanto al índice de viscosidad de la escoria, este disminuye su valor tras el lavado, aunque ambos valores son inferiores a 65 (Gudka et al., 2016), lo que indica un elevado riesgo de generación de escoria.

El índice alcalino reduce su valor después del tratamiento de lavado, reduciendo la propensión a la generación de incrustaciones. Sin embargo, ambos valores están por encima de 0,34 kg/GJ, lo que indica que la generación de incrustaciones es probable (Gudka et al., 2016).

Valores del índice de ensuciamiento inferiores a 0,6 indican un riesgo bajo de ensuciamiento mientras que los valores comprendidos entre 0,6 y 40 indican un alto riesgo de ensuciamiento de los equipos. Valores por encima de 40 indican un alto riesgo de que se produzca la sinterización (Gudka et al., 2016). En el caso del GCR, los valores calculados de índice de ensuciamiento están comprendidos en el rango intermedio, aunque muy cerca del rango bajo. El índice cambia muy levemente tras el lavado, aunque los valores para ambos materiales, A-GCR y A-W80, indican un riesgo medio-bajo de ensuciamiento.

Hedman et al. (2015) emplearon otros índices para cuantificar el riesgo de generación de ensuciamiento y escorias. Esos parámetros también fueron calculados para las cenizas del material nativo y lavado a 80 °C. La Figura 2-3 muestra los resultados obtenidos para los índices de Hedman. Particularmente, la ratio $K/(Ca+Mg)$ ofrece una idea sobre la posibilidad de formación de escoria durante la combustión de la biomasa. Para el caso del GCR, el valor se redujo desde

1,10 hasta 0,35, lo que indica que la probabilidad de formación de escoria disminuye considerablemente tras el proceso de lavado.

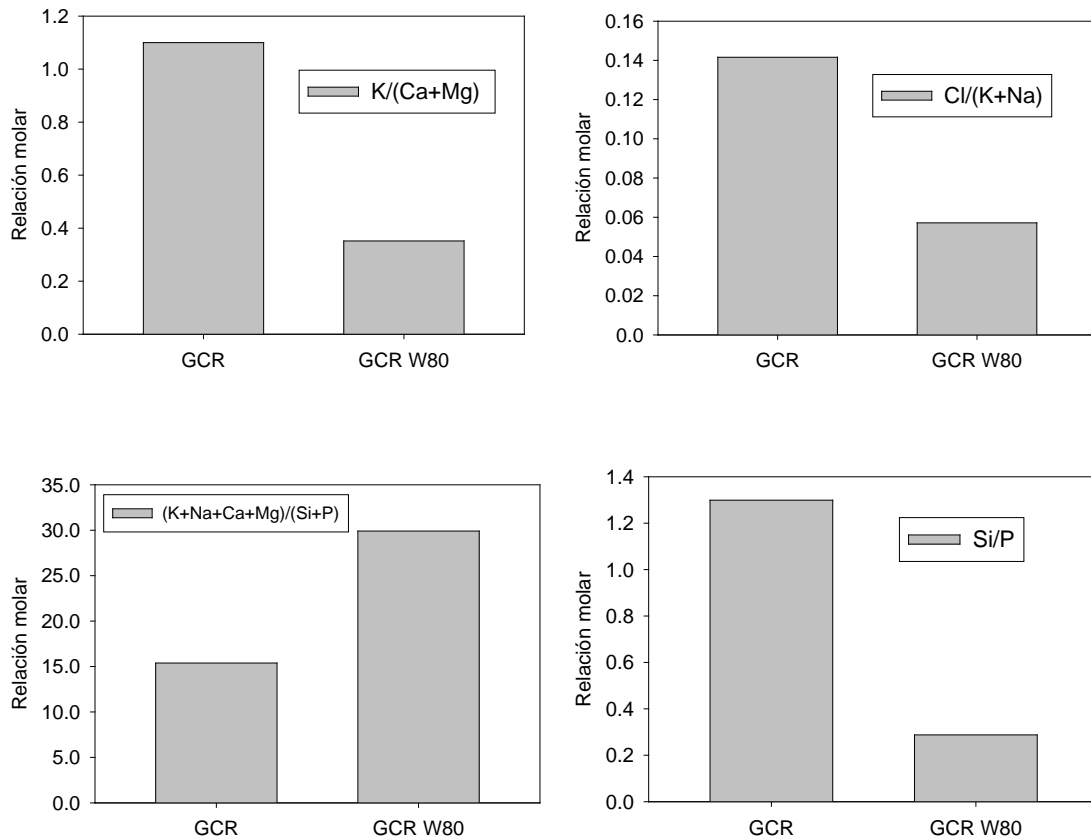


Figura 2-3: Índices de Hedman para el GCR y GCR W80. Relación molar de elementos en las cenizas.

Por otra parte, la ratio $Cl/(K+Na)$ cuantifica la proporción de metales alcalinos que pueden transformarse en cloruros volátiles. Cuando el valor de este parámetro es superior a 0,3, existe un riesgo de formación de depósitos corrosivos. El valor obtenido para el GCR es 0,14 y decrece hasta 0,06 tras ser lavado a 80 °C. Como consecuencia, el riesgo disminuye tras el lavado, aunque ya era pequeño inicialmente.

Además, la ratio Si/P disminuyó también tras el lavado desde un valor de 1,30 hasta un valor de 0,29. Esta disminución se debe a la eliminación de más de la mitad de la concentración inicial de silicio presente en la muestra. Sin embargo, la ratio $(K+Na+Ca+Mg)/(Si+P)$ fue la única (de los índices de Hedman) que aumentó después del tratamiento de lavado, principalmente porque se produjo en el proceso un incremento notable en el contenido en calcio. Esta ratio antes y después del lavado es superior a 3, lo que indica que hay un exceso en óxidos básicos. Este

incremento está de acuerdo con los experimentos llevados a cabo por Hedman et al. (2015). Las ratios $K/(Ca+Mg)$, $(K+Na+Ca+Mg)/(Si+P)$ y Si/P son parámetros que predicen la probabilidad de formación de escorias y emisión de finas partículas.

Si se comparan los índices de Hedman (Hedman et al., 2015), con los índices usados por otros autores (Gudka et al., 2016), los índices de Hedman predijeron un mejor comportamiento de las cenizas que el resto de parámetros. La reducción de los problemas relacionados con las cenizas presentes en el material GCR mediante el uso del lavado también fue estudiado por Morales et al. (2017).

2.3.2.2. *Análisis termogravimétrico de las cenizas*

La Figura 2-4 muestra las curvas TG y DTG de las dos muestras de ceniza estudiadas: A-GCR y A-W80. En la curva DTG se observa que el residuo final que queda a la temperatura de 1400 °C es más bajo para el A-GCR que para el A-W80. Por otro lado, la curva DTG del A-GCR presenta más picos de descomposición que la muestra A-W80. Ambos efectos podrían deberse a la eliminación de elementos inorgánicos que ocurre en el lavado. La pérdida de masa que se da en el lavado da lugar a una concentración de los elementos que no pueden ser eliminados a alta temperatura, y que son los que quedan sin descomponer al final del proceso de termogravimetría.

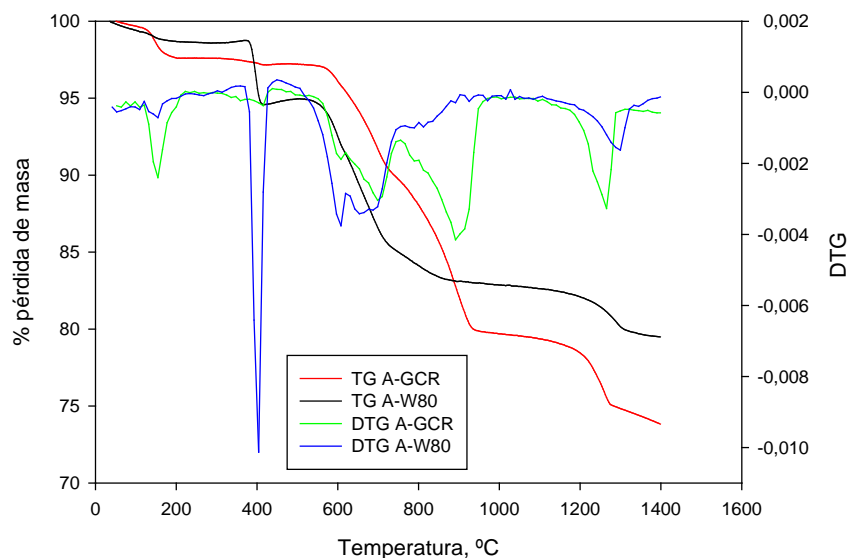


Figura 2-4: Curvas TG y DTG de A-GCR y A-W80.

En primer lugar, se observa un pico a baja temperatura (en torno a 150 °C). Este pico es más notable en la muestra A-GCR, probablemente debido a que el proceso de

lavado hace que el material sea menos higroscópico, ya que el pico se corresponde a la humedad de equilibrio presente en las muestras. Por otro lado, se observa un pico a 400 °C, que no aparece en la muestra A-GCR pero que si aparece para la muestra A-W80. Este pico se debe a la descomposición térmica del CaO, lo que está de acuerdo con el aumento de calcio que se observa en la muestra lavada según el análisis de la composición de las cenizas (Tabla 2-5) (Li et al., 2014). Además, aparecen dos picos en el rango de temperaturas entre los 600 y los 800 °C (el segundo pico es más ancho el que el primero). Esos picos se vieron magnificados en las muestras lavadas, probablemente porque los compuestos que se descomponen a esas temperaturas se ven concentrados en las cenizas tras el lavado. Esos picos pueden ser atribuidos a la calcita y a los compuestos carbonatados (Záleská et al., 2018). Por otra parte, el pico que aparece entre 750 y 950 °C en las cenizas de la muestra nativa (A-GCR) desaparecieron completamente tras el lavado. Esto indica que los compuestos que se descomponen a esa temperatura fueron eliminados en el lavado. Este pico puede ser atribuido a compuestos que contienen sodio, como por ejemplos el Na₂O (Guo et al., 2013). Finalmente, el pico entre 1200 y 1300 °C puede observarse de manera más marcada en la muestra A-GCR. La mayoría de los estudios llevados a cabo por otros autores fueron realizados hasta una temperatura máxima de entre 800 y 1000 °C. Por este motivo, no se encuentran picos similares en referencias para otros materiales. De acuerdo con el análisis de la composición de las cenizas que se presenta en la Tabla 2-5, la reducción de la intensidad de este pico podría ser atribuida a la reducción de hierro que ocurre tras el lavado.

De acuerdo con Li et al. (2014), la cantidad de SiO₂ y Al₂O₃ no tiene un efecto significativo sobre la pérdida de masa de la descomposición térmica de las cenizas. Sin embargo, el compuesto K₂O influye la altura y la forma de los picos que se observan a altas temperaturas. En este caso, el contenido en K₂O permaneció prácticamente constante en las muestras estudiadas. Como consecuencia, no se observa un efecto de este compuesto en las curvas TG y DTG.

2.3.2.3. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo para determinar la fusibilidad de las cenizas. El punto de fusión de las cenizas puede observarse en la curva DSC como un pico máximo endotérmico (Buzarovska et al., 2008).

Normalmente, las cenizas están formadas por una mezcla de diferentes compuestos inorgánicos. Por ello, el punto de fusión no aparece como un pico bien definido en la curva DSC (Said et al., 2013). La Figura 2-5 muestra las curvas DSC para las muestras A-GCR y A-W80.

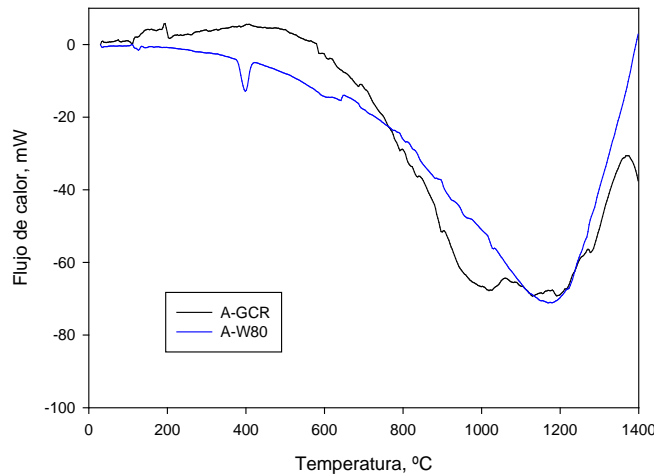


Figura 2-5: Curvas DSC de las muestras A-GCR y A-W80.

El pico máximo endotérmico empieza en la muestra A-GCR a una temperatura aproximada de 1000 °C. Aparece como un pico ancho que termina en torno a 1200 °C. Por otro lado, la muestra A-W80 muestra un pico más concentrado a una temperatura de 1200 °C. El rango de temperaturas en el que ocurre la fusión de las cenizas es mucho más estrecho que en la primera muestra. Esto se debe a que el material que no ha sido pretratado tiene una variedad de compuestos inorgánicos más amplia, con diferentes temperaturas de fusión en cada caso.

Por otra parte, tras llevar a cabo el lavado se observa un desplazamiento del pico de fusión hacia la derecha, a temperaturas más altas, reduciéndose el rango de temperatura al que se produce la fusión. Esta modificación es positiva desde el punto de vista de la valorización energética del material ya que es deseable que las cenizas fusionen a temperaturas lo más altas posible. De este modo, se limitan los problemas de corrosión y generación de escorias.

Además, el pico exotérmico observado para la muestra A-W80 es más prominente que el que se observa en el caso del A-GCR. Esto podría deberse al incremento en el contenido en volátiles que ocurre tras el lavado. Los resultados obtenidos están de acuerdo con el trabajo llevado a cabo por Said et al., (2013).

2.4. Conclusiones

El lavado con agua del GCR ha resultado ser un buen pretratamiento para mejorar las características del material como combustible. Tras probar varias temperaturas de tratamiento, se observó que las temperaturas más altas arrojaban mejores resultados.

Las muestras lavadas a 80 °C presentaron una reducción del contenido en cenizas de 46%. Los elementos inorgánicos más afectados por el proceso fueron el Fe, Na, Si y Cl. Como consecuencia, se obtuvo un material que tiene menos probabilidad de causar problemas operacionales en la combustión como la generación de escorias, ensuciamiento, corrosión, deterioro prematuro de los equipos y emisión de partículas finas.

La calorimetría diferencial de barrido confirmó la menor probabilidad de causar problemas, ya que se observó que la temperatura de fusión del material se desplazó a temperaturas más elevadas tras el lavado (1200 °C).

Finalmente, en este capítulo se han calculado algunos parámetros para cuantificar la probabilidad de que se den problemas operacionales durante la combustión del material. La mayoría de los parámetros muestran una reducción en sus valores después del pretratamiento, lo que quiere decir que la calidad del material biomásico aumenta para su uso como combustible. En conclusión, podría afirmarse que el pretratamiento de lavado hace más viable el uso de este tipo de residuo para propósitos energéticos, estableciéndose así una nueva vía de valorización.

BIBLIOGRAFÍA

Abelha, P., Vilela, C.M., Nanou, P., Carbo, M., Janssen, A., Leiser, S., 2019. Combustion improvements of upgraded biomass by washing and torrefaction. *Fuel*, 253, 1018-1033.

Braga, R.M., Costa, T. R., Freitas, J.C.O., Barros, J. M. F., Melo, D.M.A., Melo, M. A. F., 2014. Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. *Journal of Thermal and Analytical Calorimetry*, 117, 1341-1348.

Buzarovska, A., Bogoeva-Gaceva, G., Grozdanov, A., Avella, M., Gentile, G., Errico, M., 2008. Potential use of rice Straw as filler in eco-composite materials. *Australian Journal of Crop Science*, 1 (2), 37-42.

Cen, K., Chen, D., Wang, J., Cai, Y., Wang, L., 2016. Effects of Water Washing and Torrefaction Pretreatments on Corn Stalk Pyrolysis: Combined Study Using TG-FTIR and a Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 30, 10627-10634.

Deng, L., Jin, X., Long, J., Che, D., 2019. Ash deposition behaviors during combustion of raw and water washed biomass fuels. *Journal of the Energy Institute*, 93, 959-970.

Deng, L., Zhang, T., Che, D., 2013. Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass. *Fuel Processing Technology*, 106, 712-720.

Ferreira, C.I.A., Calisto, V., Cuerda-Correa, E.M., Otero, M., Nadais, H., Valdemar, I., Esteves, V.I., 2016. Comparative valorisation of agricultural and industrial biowaste by combustion and pyrolysis. *Bioresource Technology*, 218, 918-925.

Garzón, E., Morales, L., Martínez-Blanes, J.M., Sánchez-Soto, P.J., 2017. Characterization of ashes from greenhouse crops plant biomass residues using X-ray fluorescence analysis and X-ray diffraction. *X-Ray Spectrometry*, 46, 569-578.

Gudka, B., Jones, J.M., Lea-Langton, A.R., Williams, A., Saddawi, A., 2016. A review of the mitigation of deposition and emission problems during biomass combustion through washing pre-treatment. *Journal of the Energy Institute*, 89, 159-171.

Guo, Y., Li, Y., Cheng, F., Wang, M., Wang, X., 2013. Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction. *Fuel Processing Technology*, 110, 114-121.

Gong, S.-H., Lee, H.-W., Lee, J.-W., 2016. Improvement in the fuel characteristics of empty fruit bunch by leaching and wet torrefaction. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 44 (3), 360-369.

Hedman, B., Boström, D., Zhu, W., Örberg, H., Xiong, S., 2015. Enhancing fuel qualities of cassava crop residues by washing. *Fuel Processing Technology*, 139, 127-134.

Hess, D., Wendt, L.M., Wahlen, B.D., Aston, J.E., Hu, H., Quinn, J.C., 2019. Techno-economic analysis of ash removal in biomass harvested from algal turf scrubbers. *Biomass & Bioenergy*, 123, 149-158.

Jenkins, B.M., Bakker, R.R., Wei, J.B., 1996. On the properties of washed straw. *Biomass & Bioenergy*, 10 (4), 177-200.

Li, Q., Meng, A., Li, L., Zhou, H., Zhang, Y., 2014. Investigation of biomass ash thermal decomposition by thermogravimetry using raw and artificial ashes. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 9, 726-736.

Liaw, S.B., Wu, H., 2013. Leaching characteristics of organic and inorganic matter from biomass by water: differences between batch and semi-continuous operations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (11), 4280-4289.

Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Calero, M., 2016. Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through non-isothermal thermogravimetry: Effect of heavy metals incorporated by biosorption. *Renewable Energy*, 96, 613-624.

Martín-Lara, M.A., Iáñez-Rodríguez, I., Blázquez, G., Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., 2017. Kinetics of thermal decomposition of some biomasses in an inert environment. An investigation of the effect of lead loaded by biosorption. *Waste Management*, 70, 101-113.

Mazerolle, D., Rezaei, H., Bronson, B., Nguyen, L., Preto, F., 2019. Sieving and acid washing as pretreatment to fast pyrolysis of a high ash hog fuel. *Energy & Fuels*, 33 (6), 5352-5359.

Morais, L.C., Maia, A.A.D., Guandique, M.E.G., Rosa, A.H., 2017. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. *Journal of Thermal and Analytical Calorimetry*, 129, 1813-1822.

Morales, L., Garzón, E., Martínez-Blanes, J.M., Sánchez-Soto, P.J., 2017. Thermal study of residues from greenhouse crop plant biomass. *Journal of Thermal and Analytical Calorimetry*, 129, 1111-1120.

Morgan, T. J., Turn, S. Q., Sun, N., George, A., 2016. Fast Pyrolysis of Tropical Biomass Species and Influence of Water Pretreatment on Product Distributions. *Plos One*, 11(3), e0151368.

Parascanu, M.M., Sandoval-Salas, F., Soreanu, G., Valverde, J.L., Sanchez-Silva, L., 2017. Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 71, 509-522.

Rahman, A.A., Sulaiman, F., Abdullah, N., 2016. Influence of washing medium pretreatment on pyrolysis yields and characteristics of palm kernel shell. *Journal of Physical Science*, 27 (1), 53-75.

Rodríguez-Machín, L., Arteaga-Pérez, L.E., Pérez-Bermúdez, R.A., Casas-Ledón, Y., Prins, W., Ronsse, F., 2018. Effect of citric acid leaching on the demineralization and thermal degradation behavior of sugarcane trash and bagasse. *Biomass & Bioenergy*, 108, 371-380.

Ronda, A., Della Zassa, M., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Canu, P., 2016. Combustion of a Pb(II)-loaded olive tree pruning used as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 308, 285-293.

Saddawi, A., Jones, J.M., Williams, A., Le Coeur, C., 2012. Commodity Fuels from Biomass through Pretreatment and Torrefaction: Effects of Mineral Content on Torrefied Fuel Characteristics and Quality. *Energy and Fuels*, 26, 6466-6474.

Said, N., Bishara, T., García-Maraver, A., Zamorano, M., 2013. Effect of water washing on the thermal behavior of rice straw. *Waste Management*, 33, 2250-2256.

Stefanidis, S.D., Heracleous, E., Patiaka, D.T., Kalogiannis, K.G., Michailof, C.M., Lappas, A.A., 2015. Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass. *Biomass & Bioenergy*, 83, 105-115.

Sulaiman, F., Abdullah, N., Abdul Rahman, A., 2013. Bio-char from treated and untreated oil palm fronds. *AIP Conference Proceedings*, 1528, 248.

Sulaiman, F., Abdullah, N., 2014. Pyrolytic Product of Washed and Unwashed Oil Palm Wastes by Slow Thermal Conversion Process. *Journal of Physical Science*, 25(2), 73-84.

Tao, L., Zhao, G-B., Qian, J., Qin, Y-K., 2010. TG-FTIR characterization of pyrolysis of waste mixtures of paint and tar slag. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1-3), 754-761.

Traoré, M., Kaal, J., Martínez Cortizas, A., 2015. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 63-70.

Vamvuka, D., Sfakiotakis, S, 2011. Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics. *Renewable Energy*, 36, 2433-2439.

Vassilev, S.V., Vassileva, C.G., 2019. Water-soluble fractions of biomass and biomass ash and their significance for biofuel application. *Energy & Fuels* 33 (2019) 2763-2777.

Werkelin, J., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., Hupa, M., 2010. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel*, 89 (2), 481-493.

Xu, L., Jiang, Y., Wang, L., 2017. Thermal decomposition of rape straw: Pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization. *Energy Conversion and Management*, 146, 124-133.

Yoo, H-M., Park, S-W., Jeong, Y-O., Han, G-H., Choi, H.S., Seo, Y-C., 2019. Enhancement of gasification performance for palm oil byproduct by removal of alkali and alkaline earth metallic compounds and ash. *Energy & Fuels*, 33 (6), 5263-5269.

Záleská, M., Pavlík, Z., Pavlíková, M., Scheinherrová, Z., Pokorný, J., Trník, A., Svara, P., Fořt, J., Jankovský, O., Suchorab, Z., Černý, R., 2018. Biomass ash-based minerals admixture prepared from municipal sewage sludge and its application in cement composites. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20 (1), 159-171.

Zhao, Y., Feng, D., Zhang, Y., Huang, Y., Sun, S., 2016. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. *Fuel Processing Technology*, 141, 54-60.

Zheng, A., Jiang, L., Zhao, Z., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., Wang, X., He, F., Li, H., 2015. Impact of Torrefaction on the Chemical Structure and Catalytic Fast Pyrolysis Behavior of Hemicellulose, Lignin, and Cellulose. *Energy & Fuels*, 29, 8027-8034.

Zhou, L., Zou, H., Wang, Y., Le, Z., Liu, Z., Adesina, A.A., 2017. Effect of potassium on thermogravimetric behavior and co-pyrolytic kinetics of wood biomass and low density polyethylene. *Renewable Energy*, 102,134-140.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

CAPÍTULO 3:

**PREPARACIÓN Y USO DEL
RESIDUO EN LA ELIMINACIÓN DE
COBALTO DE EFLUENTES
ACUOSOS**

ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación:

Iáñez-Rodríguez, I., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2020. Greenhouse crop residue and its derived biochar: Potential as adsorbent of cobalt from aqueous solutions. *Water (Switzerland)*, 12 (5), 1282.

<https://doi.org/10.3390/w12051282>

Indicios de Calidad



Factor de Impacto: 2,544.

Categoría: Water Resources. Ranking: 31/94 (Q2).



Article

Greenhouse Crop Residue and Its Derived Biochar: Potential as Adsorbent of Cobalt from Aqueous Solutions

Irene Iáñez-Rodríguez, Mónica Calero *, Gabriel Blázquez  and María Ángeles Martín-Lara * 

Chemical Engineering Department, Faculty of Sciences, Avda, Fuentenueva s/n 18071 Granada, Spain; ireneir@ugr.es (I.I.-R.); gblazque@ugr.es (G.B.)

* Correspondence: mcalero@ugr.es (M.C.); marianml@ugr.es (M.Á.M.-L.); Tel.: +34-9-5824-3315 (M.C.); +34-9-5824-0445 (M.Á.M.-L.)

Received: 6 April 2020; Accepted: 29 April 2020; Published: 30 April 2020



Abstract: This work is focused on the removal of cobalt from aqueous solutions using the greenhouse crop residue and biochars resulting from its pyrolysis at different temperatures, which have not been previously used for this purpose. This study aims to provide insights into the effect of pyrolysis temperature as a key parameter on the cobalt adsorption capacity of these materials. Firstly, the main physicochemical properties of greenhouse crop residue and its biochars prepared under different pyrolysis temperatures were characterized by elemental analysis and FT-IR, among others. Then, the cobalt adsorption capacity of materials was evaluated in batch systems. The best results were obtained for the biochar prepared by pyrolysis at 450 °C (adsorption capacity of 28 mg/g). Generally, the adsorption capacity of the materials increased with pyrolysis temperature. However, when the treatment temperature was increased up to 550 °C, a biochar with worse properties and behavior than cobalt adsorbent was produced. Rather than surface area and other physical properties, functional groups were found to influence cobalt adsorption onto the prepared materials. The adsorption kinetics showed that the adsorption followed pseudo-second-order kinetics model. The obtained equilibrium data were fitted better by the Langmuir model rather than the Freundlich model. Finally, decomposition of loaded-materials was analyzed to assess their possible recycling as fuel materials. The study suggested that greenhouse crop residue can be used as a low-cost alternative adsorbent for cobalt removal from aqueous solutions.

Keywords: biochar; cobalt; heavy metals; pyrolysis; waste management; wastewater

1. Introduction

Industrial development has led to a massive generation of different kind of wastes. Concretely, the intensive agriculture, which consists of the culture of vegetables in greenhouses, has led to the generation of huge amounts of residual biomass (greenhouse crop residue, GCR). Little research has been carried out concerning this kind of waste. Greenhouses are productive systems characterized by an intensive and effective use of primary resources. This waste is very abundant worldwide and is currently used for compost production. This raw material has been studied and fully described in previous works carried out in our group [1,2]. The search for alternative uses for these materials is essential since it has both economic and environmental benefits.

On the other hand, another problem derived from some industrial activities is the pollution of water resources, which is a major problem worldwide. Industries such as jewelry, chemical, metallurgical, mining, tannery, electrical and electronics deliver heavy metals into the water, which are considered very toxic pollutants, even at very low concentrations due to their nonbiodegradability [3]. Some of

3. PREPARACIÓN Y USO DEL RESIDUO EN LA ELIMINACIÓN DE COBALTO DE EFLUENTES ACUOSOS

3.1. Introducción

El desarrollo industrial ha conllevado a la generación masiva de diferentes tipos de residuos. Concretamente, la agricultura intensiva en invernaderos produce anualmente grandes cantidades de biomasa residual ("*greenhouse crop residue*", GCR). La valorización de este residuo es esencial ya que tiene beneficios medioambientales y económicos.

Por otro lado, existe otro problema que deriva de la actividad industrial: la contaminación de los recursos acuáticos. Algunas industrias como la química, metalúrgica, minera, eléctrica y electrónica emiten grandes cantidades de metales pesados a las aguas, que son considerados como contaminantes muy tóxicos incluso a concentraciones bajas, debido a su carácter no degradable (Hossain et al., 2014). Algunos de estos metales pesados son el plomo, cadmio, cinc, níquel, cobre, mercurio, cromo, cobalto y hierro. Todos ellos provocan problemas de salud y medioambientales (Abdolali et al., 2017). La eliminación de metales pesados puede ser llevada a cabo mediante un amplio rango de tecnologías como son la precipitación química, la filtración por membranas, la oxidación, ozonización, el intercambio iónico y la electrodiálisis (Khan Rao y Khatoon, 2017). Una de las tecnologías más prometedoras es la biosorción, que consiste en la retención pasiva de metales pesados en un material biomásico. Esta tecnología tiene la ventaja de ser eficiente, de bajo coste y respetuosa con el medio ambiente. Además, permite dar una segunda vida a un material residual (Martín-Lara et al., 2017). Una amplia gama de diferentes materiales como el serrín (Rafatullah et al., 2009), la cáscara de café (Oliveira et al., 2008), cáscara de piña (Martín-Lara et al., 2016) y el hueso de aceituna (Calero et al., 2018) entre otros han sido empleados como materiales biosorbentes de metales pesados.

Se han llevado a cabo numerosos trabajos empleando diferentes materiales para la biosorción pero son pocos los que se centran en la modificación del material mediante una pirólisis lenta para mejorar su capacidad como biosorbente (El-

Sheikh et al., 2011; Pellerá et al., 2012; Martín-Lara et al., 2019). El-Sheikh et al., (2011) centraron su estudio en las especies Cr(III) y Cr(VI) y emplearon sólidos con tamaños de partícula muy pequeños (50-200 μm). Por su parte, Pellerá et al., 2012 evaluaron la biosorción del Cu(II) y prepararon materiales biosorbentes a dos temperaturas diferentes (300 $^{\circ}\text{C}$ y 600 $^{\circ}\text{C}$). Además, los sólidos carbonosos obtenidos tras la pirólisis lenta fueron analizados para aplicación como abonos y para la preparación de carbones activos (Ba et al., 2018), pero pocos estudios se centraron en su uso directo como biosorbente sin un tratamiento adicional después de la pirólisis lenta (Abdelhadi et al., 2017). Martín-Lara et al., 2019 trataron el orujillo (un residuo proveniente de la industria olivarera) mediante un tratamiento térmico de pirólisis lenta, demostrando que la capacidad biosorbente del material mejoraba con respecto al material nativo en un determinado rango de temperaturas.

Además de mediante tratamientos térmicos, algunos investigadores han demostrado que la capacidad biosorbente puede ser mejorada mediante el empleo de diferentes tratamientos químicos empleando reactivos como el ácido cítrico y el hidróxido sódico (Feng et al., 2015; Romero-Cano et al., 2017a, 2017b).

Con respecto al proceso de biosorción, éste puede ser realizado en continuo o discontinuo. El modo en discontinuo se usa normalmente para obtener los parámetros principales del proceso como son la capacidad de biosorción, la posibilidad de regeneración de la biomasa y las condiciones óptimas experimentales (Abdi y Kazemi, 2015). Por otro lado, los experimentos en continuo se emplean para escalar el proceso desde la escala laboratorio a la escala industrial y son estudios simples y de bajo coste (Morosanu et al., 2017). La combinación de ambos modos de operación constituye un estudio completo del proceso de biosorción para el material seleccionado.

En este capítulo de la Tesis Doctoral, se lleva a cabo un estudio completo de las propiedades del GCR como biosorbente y se prueba dicho material para eliminar cobalto presente en medio acuoso. El cobalto es un metal pesado que tiene multitud de aplicaciones, como catalizador para sintetizar combustibles o alcoholes, aditivo para pinturas, síntesis de aleaciones de alta estabilidad térmica o en medicina como fuente de rayos gamma. Aunque es un elemento que en pequeñas cantidades tiene efectos beneficiosos para la salud, también puede producir efectos muy

perjudiciales, como asma, insuficiencia cardíaca y daños en el tiroides y el hígado y la exposición a la radiación ionizante está relacionada con un aumento en el riesgo de desarrollar cáncer (ATSDR, 2004; Rabanal, 2006; Cárdenas et al., 2019).

El trabajo se ha centrado en una amplia caracterización del material utilizando diferentes técnicas analíticas. Además, se realizan distintos experimentos en discontinuo, lo que permite estudiar las isotermas y la cinética del proceso de biosorción. Se llevan a cabo ajustes de los datos obtenidos con modelos que han sido extensivamente empleados en bibliografía como son los de Freundlich y Langmuir. Por otro lado, se estudia la mejora de las propiedades de biosorción de material cuando éste es tratado térmicamente mediante un proceso de pirólisis a distintas temperaturas. Finalmente, se estudia el proceso de biosorción en continuo empleando el material nativo, estudiando la influencia de tres variables en el proceso (altura de la columna de biosorción, caudal y concentración inicial de la disolución). Los resultados se han ajustado a un modelo neuroborroso (ANFIS) que ha permitido definir cuáles son las condiciones más favorables de operación en columna de biosorción para este material y este metal en concreto.

La mayor novedad que presenta este trabajo es el material objeto de estudio, que no ha sido probado como biosorbente en ningún estudio previo.

3.2. Materiales y métodos

El material empleado en los experimentos correspondientes a este capítulo de la Tesis Doctoral es el proveniente de una planta de tratamiento de residuos vegetales situada en Motril, Granada (España). Del mismo modo que en capítulos anteriores, la biomasa obtenida fue molida mediante un molino de cuchillas (IKA MF-10) y fue tamizada, seleccionando la fracción con tamaño entre 0,250 mm y 1 mm.

En este capítulo se estudia el efecto de la temperatura de pirólisis en la retención de cobalto mediante biosorción. Se llevan a cabo diferentes experimentos en los que se compara la capacidad biosorbente del material nativo y del material pirolizado a diferentes temperaturas. Para pirolizar las muestras se empleó un horno tubular Nabertherm modelo R50/250/12 que es muestra en la Figura 3-1.



Figura 3-1: Horno tubular Nabertherm R50/250/12.

La Tabla 3-1 muestra las principales dimensiones del horno tubular empleado.

Tabla 3-1: Dimensiones del horno tubular

Dimensiones externas, mm			Diámetro exterior del tubo, mm	Longitud del tubo, mm
Ancho	Profundidad	Altura		
434	340	508	50	450

Se probaron 4 temperaturas de pirólisis diferentes: 250, 350, 450 y 550 °C empleando una atmósfera inerte de nitrógeno, un caudal de nitrógeno de 100 L/min y un tiempo de residencia de 15 min. La nomenclatura empleada para las distintas muestras fue GCR seguido de la temperatura de preparación y el tiempo de residencia, es decir, GCR 25015, GCR 35015, GCR 45015 y GCR 55015, respectivamente. En cada experimento se tomó una masa inicial de aproximadamente 10 g. Las muestras se introducían en el horno una vez la temperatura fijada era estable. Tras introducir las muestras, éstas permanecen en el horno durante 15 minutos y tras ello se extraen y se dejan en un desecador hasta que la temperatura baja hasta la temperatura ambiente. De este modo se evita la ignición espontánea de las muestras al entrar en contacto con el oxígeno del aire

debido a las altas temperaturas. El sólido obtenido se recoge, se pesa para conocer la pérdida de masa que ha sufrido el material y se almacena para su posterior análisis

3.2.1. Caracterización del material

- Determinación del punto de carga cero del material nativo

El punto de carga cero del material se determinó mediante el método de deriva de pH. Este método se lleva a cabo mediante los siguientes pasos:

- 1) Se toman 50 mL de agua destilada en seis vasos de precipitados.
- 2) Se ajusta el pH de cada uno de los vasos a 3, 4, 5, 6, 7 y 8 mediante la adición de HCl o NaOH 0,1 M.
- 3) Se añaden 0,5 g de biosorbente y se mide el pH final tras 48 horas de agitación a temperatura ambiente.

El punto de carga cero es aquel donde la curva de pH final en función del pH inicial corta a la diagonal.

- Determinación de la pérdida de masa del material tras el proceso de pirólisis

Se determinó la pérdida de masa sufrida por el material midiendo su masa antes y después del proceso pirolítico. Tras ello, se calculó el porcentaje de pérdida de masa mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ pérdida de masa} = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{masa inicial}} \cdot 100 \quad \text{Ec 3-1}$$

Y por diferencia se calculó el porcentaje de material que quedaba tras la pirólisis:

$$\% \text{ residuo} = 100 - \% \text{ pérdida de masa} \quad \text{Ec 3-2}$$

- Análisis elemental

Se llevó a cabo según lo expuesto en el apartado 1.2.1.3.

- Análisis próximo

Se realiza según lo expuesto en el apartado 1.2.1.4.

- **Análisis infrarrojo**

El análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se lleva a cabo según lo expuesto en el apartado 1.2.1.7.

- **Superficie BET, tamaño de poro y volumen de poro**

La superficie específica se determinó por el método Brunner-Emmet-Teller (BET), mientras que la porosidad se analizó por porosimetría basada en el cálculo de las isothermas de adsorción-desorción con nitrógeno y argón, utilizando un equipo ASAP 2420.

3.2.2. Biosorción en discontinuo

Para llevar a cabo los experimentos en discontinuo con cobalto, se ha contado con una instalación consistente en un baño termostatzado, un agitador magnético, un reactor encamisado de 150 mL de capacidad y un pH-metro, conectados tal y como se muestra en la Figura 3-2:

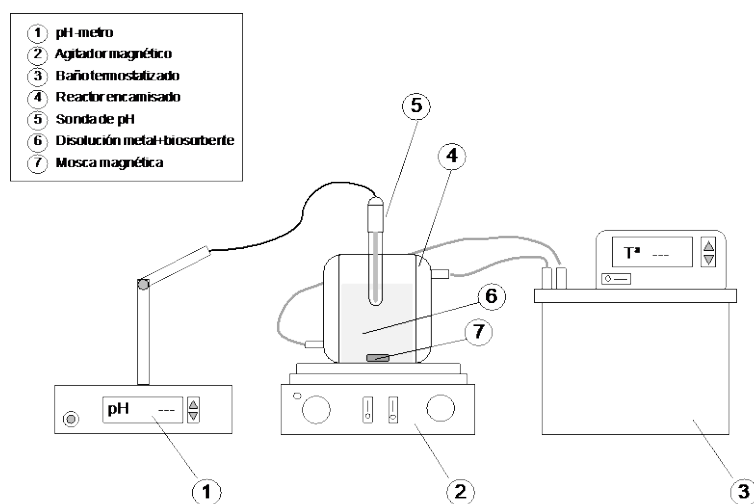


Figura 3-2: Esquema del dispositivo experimental para los experimentos en discontinuo [Fuente: Ronda, 2016].

Para llevar a cabo los experimentos, se prepararon disoluciones de distintas concentraciones de Co^{2+} empleando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y agua destilada. Las disoluciones preparadas se introducen en el reactor, se conecta la agitación y se espera hasta que la disolución alcanza la temperatura de trabajo fijada. A continuación, se ajusta el pH al valor deseado (óptimo según el metal con el que se

trabaja) y se añade el biosorbente al reactor. Una vez transcurrido el tiempo de operación deseado, se toma una muestra del líquido para el posterior análisis de la concentración de metal en la misma. Para recoger la muestra se apaga la agitación, se espera a que el sólido decante y se toma una alícuota del líquido sobrenadante. Finalmente, se analizan las muestras de fase líquida obtenidas y la disolución inicial. De este modo, es posible conocer la cantidad de metal que ha sido retirada por el biosorbente en el proceso.

La determinación del contenido en cobalto de las muestras se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica, empleando un espectrofotómetro modelo AAnalyst 200 de Perkin-Elmer dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo con una llama aire-acetileno, que es la recomendada para la medición del cobalto. El equipo empleado se muestra en la Figura 3-3.



Figura 3-3: Espectrofotómetro de absorción atómica modelo AAnalyst 200 de Perkin-Elmer.

A partir de las muestras obtenidas en cada experimento, se han preparado las disoluciones adecuadas para que la concentración quede dentro del rango lineal del espectrofotómetro (cobalto: 1 a 5 mg/L). El equipo posee un ordenador integrado que determina la concentración de la muestra analizada, previa introducción de los patrones correspondientes para la obtención de la recta de calibrado. Todas las mediciones se hicieron por triplicado, obteniéndose un valor medio de las tres.

La capacidad de biosorción, en mg/g se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \text{ Ec 3-3}$$

Donde C_i y C_f representa la concentración de metal inicial y final presente en las muestras expresada en mg/L. V es el volumen de disolución en litros y m representa la masa de biosorbente en gramos.

A continuación, se describe el esquema de trabajo seguido, indicando las condiciones de operación en cada caso.

3.2.2.1. Estudio de la cinética del proceso

En primer lugar, el estudio de la cinética de biosorción se ha realizado para el material GCR nativo. Para ello, se han realizado una serie de experimentos a distintas concentraciones y se ha tomado muestra en cada caso a distintos tiempos en el intervalo entre 0 y 120 min. Se ha prestado especial atención en los primeros minutos del ensayo, ya que se trata del momento en el que más cambio se observa en los valores de concentración. En la siguiente tabla se recogen las condiciones de operación para los distintos experimentos llevado a cabo.

Tabla 3-2: Condiciones experimentales del estudio cinético.

Ensayos	1	2	3	4
Concentración, mg/L	25	50	100	200
Tiempo, min	0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120			
pH	< 6 - 6,5			
Dosis de biosorbente, g/L	5			
Temperatura, °C	25			
Volumen, mL	150			

A continuación, se realizaron ensayos para analizar la cinética de biosorción de los distintos materiales pirolizados, fijando una concentración inicial de cobalto de 25 mg/L y manteniendo el resto de condiciones iguales a las indicadas en la Tabla 3-2.

Modelos de ajuste cinéticos

A continuación, se describen los modelos empleados para el ajuste de los datos obtenidos en los experimentos de cinética.

- *Modelo de pseudo-primer orden*

El modelo de pseudo-primer orden (Lagergren, 1898) es uno de los más ampliamente utilizados para la sorción de un soluto desde una fase acuosa y puede ser expresado como:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad \text{Ec 3-4}$$

donde q_e y q_t son la capacidad de biosorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente, mg/g y k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, min^{-1} .

- *Modelo de pseudo-segundo orden*

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación. La ecuación de pseudo-segundo orden puede ser expresada como (Ho y Mckay, 2001):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad \text{Ec 3-5}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, $\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$ y q_e la capacidad de biosorción en el equilibrio, mg/g.

3.2.2.2. *Estudio de equilibrio*

El estudio de equilibrio del proceso de biosorción del Co (II) permite obtener las isotermas del proceso, así como el cálculo de los parámetros fundamentales. Los experimentos se llevaron a cabo a distintas concentraciones (50, 100, 200, 400 y 800 mg/L). Se tomaban dos muestras en cada experimento: una muestra inicial antes de cada experimento y otra después de dos horas agitando. Los materiales estudiados en este caso fueron el GCR nativo y los materiales pirolizados a distintas temperaturas (250, 350, 450, 550 °C). En la siguiente tabla se resumen las

condiciones de operación empleadas para cada uno de los cinco materiales estudiados.

Tabla 3-3: Condiciones experimentales del estudio de equilibrio.

Ensayos	1	2	3	4	5
Concentración, mg/L	50	100	200	400	800
Tiempo, min	0,120				
pH	< 6 - 6,5				
Dosis de biosorbente, g/L	5				
Temperatura, °C	25				
Volumen, mL	50				

Modelos de ajuste de equilibrio

A continuación, se describen los modelos empleados para el ajuste de los datos obtenidos en los experimentos de equilibrio.

- Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir (Langmuir, 1918) fue desarrollado originariamente para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente empleado para estudiar la adsorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones de metal y la superficie de material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ion ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción de este mismo sitio (Davis et al., 2003). La isoterma de Langmuir viene dada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{b q_m c_e}{1 + b c_e} \text{ Ec 3-6}$$

Donde q_e es la cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g; C_e es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L; q_m y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de adsorción para una monocapa completa, mg/g, y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L/mg, respectivamente.

- **Modelo de Freundlich**

En 1907 Freundlich (Freundlich, 1907), estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio. El modelo de Freundlich supone que la superficie de sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico. El modelo puede ser expresado mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec 3-7}$$

Donde q_e y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir; K_F es la constante de equilibrio, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$ y n es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

3.2.3. Activación química del material

Para aumentar la capacidad biosorbente de GCR se probaron distintos tipos de tratamiento químico para la activación del material. Los distintos métodos llevados a cabo se basaron en los trabajos realizados por Romero-Cano et al. (2016) y Feng et al. (2015). A continuación, se describe la metodología seguida para la preparación de cada uno de los materiales:

- **Material 1 (M1):** se llevó a cabo un tratamiento con ácido cítrico, seguido por un lavado con agua destilada y un tratamiento térmico a 120 °C. En primer lugar, se preparó una disolución de ácido cítrico (25 g de ácido cítrico en 150 mL de agua). Una vez preparada se sumergieron en dicha disolución 12,5 g de GCR que se mantuvieron bajo agitación durante 90 min. Tras ello, el GCR se recuperó por filtración y se lavó con agua destilada abundante.

Finalmente, se introdujo durante 3 horas en un horno a 120 °C en atmósfera inerte.

- **Material 2 (M2):** el procedimiento seguido fue el mismo que en el caso del material M1, aunque el orden de los pasos fue alterado. En este caso, en primer lugar, se llevó a cabo el lavado con ácido cítrico, seguido por el tratamiento térmico y finalmente el lavado con agua destilada.
- **Material 3 (M3):** el procedimiento en este caso consistió en un tratamiento con NaOH seguido por un lavado con agua destilada. En primer lugar, se preparó una disolución 0,1 M de NaOH y se introducen 20 g de GCR en 200 mL de dicha disolución. Se mantiene bajo agitación durante 60 min.
- **Material 4 (M4):** en este caso se combina un tratamiento básico (NaOH) con uno ácido (ácido cítrico) y un lavado. El tratamiento con NaOH se llevó a cabo tal y como se describe para el material M3. Posteriormente, se lleva a cabo un tratamiento con ácido cítrico 0,6 M durante 2 horas. Finalmente, se lava el material con agua destilada.
- **Material 5 (M5):** Este material fue preparado tratando el GCR con ácido cítrico según el procedimiento descrito para el material M1. Después el material fue lavado con agua destilada.

3.2.4. Biosorción en continuo

El comportamiento de la biosorción de cobalto en una columna de lecho fijo ha sido estudiado para el residuo nativo. Se analizaron distintas condiciones de operación, obteniendo las curvas de ruptura que posteriormente servirían para escoger las mejores condiciones de operación del proceso.

Este estudio tiene especial importancia ya que los procesos de biosorción a gran escala se llevan a cabo en este modo de operación. En estos sistemas, la concentración en la fase líquida y en la fase sólida varía tanto en el espacio como en el tiempo, por lo que el diseño y la optimización de columnas de lecho fijo tiene especial dificultad si no se cuenta con un modelo de aproximación cuantitativo. En este sentido, el comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo es descrito en términos de “concentración de efluente-tiempo”, es decir, lo que se conoce como curva de ruptura (breakthrough curves). Una curva de ruptura típica se representa en la siguiente figura.

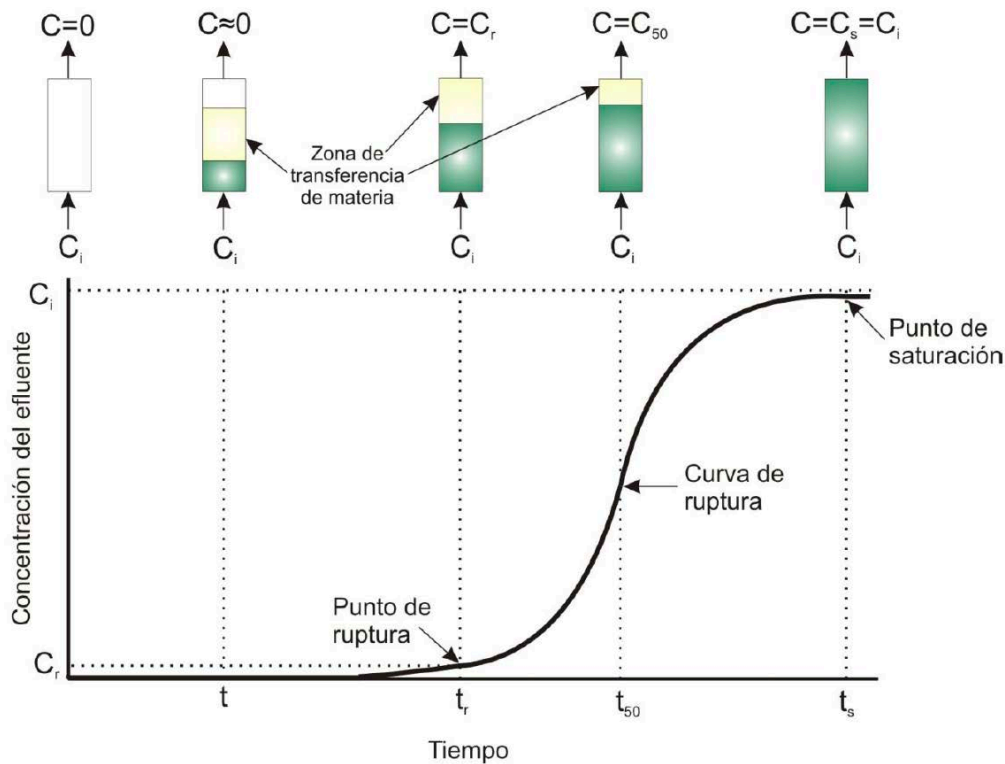


Figura 3-4: Relación de las concentraciones a la entrada y a la salida de la columna frente al tiempo [Fuente: Ronda, 2016].

En la curva anterior se representa la relación de concentración de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo transcurrido.

La zona de transferencia de materia es la superficie del lecho en la que ocurre la sorción. El fluido entra en la columna y circula a través de un lecho que no contiene soluto de forma que, cuando entra en contacto con el sorbente, el soluto es rápidamente retenido durante el primer contacto. Este fluido abandona la columna prácticamente libre de iones metálicos. Cuando el volumen de fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de materia que varía desde el 0% de la concentración inicial (correspondiente al sorbente sin soluto) hasta el 100% de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma, cuando el metal ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el fluido que abandona la columna. En el momento en que la concentración de metal en el efluente alcanza un determinado valor, generalmente

relacionado con el límite de vertido permitido para ese metal, se llega al llamado punto de ruptura y se corresponde con un tiempo llamado tiempo de servicio o de ruptura, t_r , que permite determinar el volumen de efluente tratado. A partir de este punto, la representación muestra la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna, lo que se corresponde con la llamada curva de ruptura.

Cuando, en la zona de transferencia, el sorbente de la columna queda totalmente saturado, las concentraciones de entrada y salida del efluente de la columna son iguales.

Como ya se ha comentado anteriormente, el funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante el concepto de curva de ruptura. El tiempo de operación y la forma de la curva son características muy importantes para determinar la respuesta de una columna de biosorción. La curva de ruptura muestra el comportamiento de una columna de lecho fijo desde el punto de vista de la cantidad de metal que es posible retener y, usualmente, es expresada en términos de una concentración normalizada definida como el cociente entre las concentraciones de metal en el líquido a la salida y a la entrada de la columna (C/C_i), en función del tiempo o del volumen de efluente para una altura de lecho fija. El volumen de efluente, V_{ef} (mL), puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$V_{ef} = Q \cdot t_{total} \quad \text{Ec 3-8}$$

Donde t_{total} es el tiempo total en minutos y Q es el caudal que circula por la columna en mL/min.

El área bajo la curva de ruptura, entre los límites apropiados representa la cantidad total de metal retenido (o capacidad máxima de la columna), q_{total} , en mg, para una determinada concentración de la alimentación y puede determinarse por integración:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R dt \quad \text{Ec 3-9}$$

Donde C_R es la concentración de metal retenido en mg/L.

La cantidad total de metal que pasa por la columna, m_{total} en mg, puede ser calculada mediante la siguiente expresión:

$$m_{total} = \frac{C_i \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \text{ Ec 3-10}$$

Y, por tanto, el porcentaje total de metal retenido durante la operación se obtendría como:

$$\% \text{ Retenido} = \frac{q_{total}}{m_{total}} 100 \text{ Ec 3-11}$$

Al igual que ocurre en los procesos que transcurren en discontinuo, los estudios de equilibrio de las columnas requieren el conocimiento de la capacidad de adsorción, q_e , (mg de metal adsorbido/g de biosorbente), y la concentración de metal que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, C_e (mg/L), y pueden ser determinados por las siguientes expresiones, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \text{ Ec 3-12}$$

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} 1000 \text{ Ec 3-13}$$

Donde m representa la masa de biosorbente en la columna.

Todos los parámetros anteriormente descritos permiten comparar y analizar las diferencias entre el comportamiento de la columna cuando cambian las condiciones de operación.

Todos los experimentos de biosorción fueron llevados a cabo en una columna de lecho fijo de 13 cm de altura y 1,3 cm de diámetro interno. La columna funcionaba con un flujo ascendente alimentado por una bomba peristáltica Dinko, modelo D-21V. La disolución entraba en la columna desde un tanque de 2 L. En la siguiente figura se esquematiza el dispositivo experimental empleado.

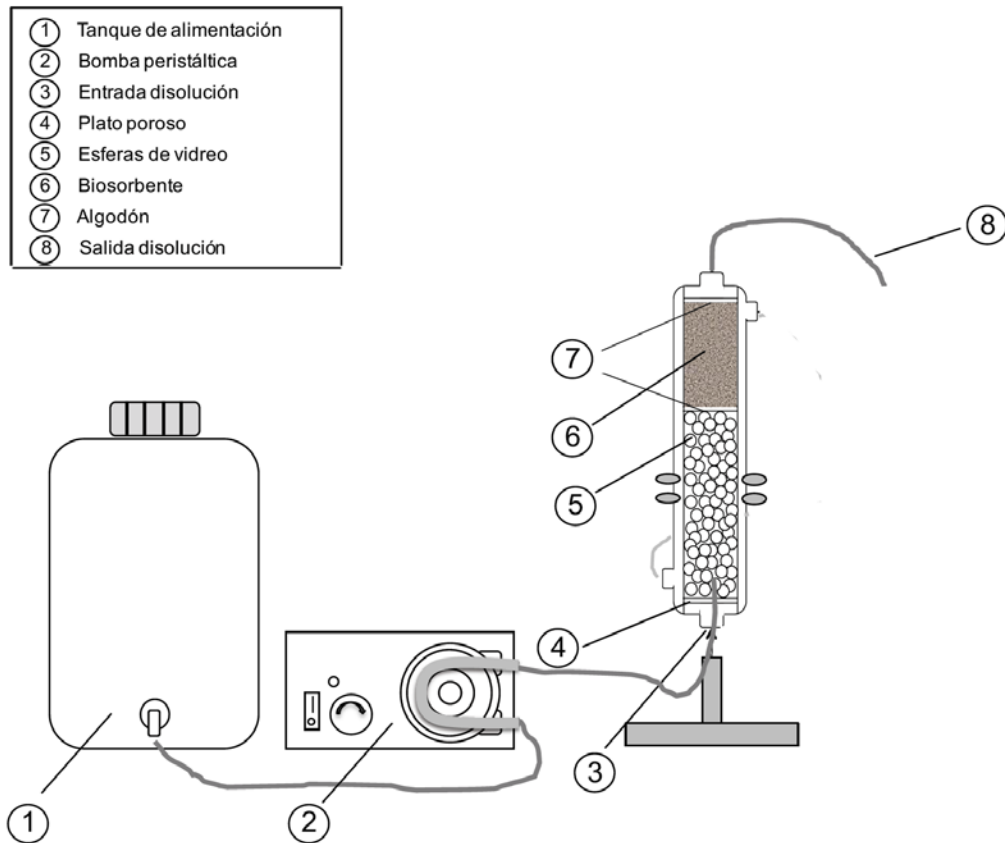


Figura 3-5: Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en continuo.

Para la realización de los experimentos, se introduce en la columna encamisada una cantidad de biosorbente determinada. Para completar la columna y evitar que se formen caminos preferenciales, la columna se rellena con la cantidad necesaria de bolas de vidrio en la parte inferior, a continuación, una capa de algodón (para evitar que el biosorbente se introduzca entre las bolas de vidrio), después el biosorbente y de nuevo una capa de algodón (para evitar que el biosorbente sea arrastrado). La disolución, que ha sido preparada previamente con la concentración deseada de cobalto, se alimenta en sentido ascendente mediante una bomba peristáltica empleando un caudal fijo. Las muestras se recogen por la parte superior de la columna cada cierto tiempo y se analizan para determinar la concentración de cobalto. Los tiempos de operación de la columna son diferentes en cada experimento, ya que se debe de garantizar la toma de muestras hasta que la columna se haya saturado. Las muestras se toman con mayor frecuencia al principio de cada experimento puesto que es cuando se observan mayores diferencias entre un punto y el siguiente. El pH en el que se llevaron a cabo todos los experimentos fue el propio de la disolución (en un valor en torno a 6,5). La determinación del contenido en

cobalto de las muestras se ha realizado, al igual que en apartados anteriores, mediante espectrofotometría de absorción atómica. En la Tabla 3-4 se resumen las condiciones de operación a las que se han llevado cada uno de los experimentos, a partir de los cuales se ha determinado la curva de ruptura.

Tabla 3-4: Condiciones de operación de los distintos experimentos llevados a cabo en continuo.

Experimento	[Co], mg/L	Caudal, mL/min	Masa biosorbente, g	Altura de lecho, cm
1	12,5	2	1	5,75
2	12,5	4	1	5,75
3	12,5	2	2	11,5
4	12,5	4	2	11,5
5	25,0	2	1	5,75
6	25,0	4	1	5,75
7	25,0	2	2	11,5
8	25,0	4	2	11,5

3.2.5. Optimización de las condiciones de operación en continuo mediante un modelo neuroborroso (ANFIS)

La combinación de redes neuronales y sistemas borrosos constituye una poderosa herramienta para predecir de manera fiable el comportamiento de sistemas no lineales complejos. El modelo ANFIS ha sido aplicado a diferentes procesos de biosorción para determinar la influencia de las variables de operación en la eliminación de metales de las aguas. Por ejemplo, Ronda et al., (2015) aplicó el modelo ANFIS a la biosorción del plomo mediante hueso de aceituna. Fawzy et al. (2016a) lo usó para modelar el proceso de biosorción del cadmio, Fawzy et al., (2016b) modeló la biosorción de níquel y cadmio y Bingöl et al., (2013) usó el ANFIS en el modelado de la biosorción del cobre.

El modelo ANFIS presenta ventajas en comparación con otras herramientas de modelado. Por ejemplo, ofrece bondades de ajuste bastante altas y permite el estudio de la influencia de cada uno de los parámetros de operación en particular (Jiménez et al., 2008).

Se llevó a cabo el ajuste para dos variables respuesta diferentes: el porcentaje retenido (%R) y la capacidad de biosorción (q_e). Las variables respuesta se recalcularon con el modelo en función de tres variables de operación (el caudal de entrada (A), la concentración a la entrada (B) y la altura de lecho (C). Se emplearon dos niveles para cada una de las variables de entrada. Esto dio lugar a un modelo con 8 constantes. La variable respuesta, y_e , fue calculada mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^{12} a_l \cdot FR_l}{\sum_{l=1}^{12} FR_l} \text{ Ec 3-14}$$

Donde a_l representa cada constante calculada por el modelo para cada variable y nivel. Cada regla del modelo ("fuzzy rule, FR_l) corresponde con cada una de las combinaciones posibles de niveles. En la siguiente tabla se muestran los niveles y variables que están relacionadas con cada constante y regla.

Tabla 3-5: Niveles, variables, constantes y reglas del modelo ANFIS.

FR	Constantes	A (ml/min)	B (mg/L)	C (cm)
FR ₁	a ₁	Bajo	Bajo	Bajo
FR ₂	a ₂	Bajo	Bajo	Alto
FR ₃	a ₃	Bajo	Alto	Bajo
FR ₄	a ₄	Bajo	Alto	Alto
FR ₅	a ₅	Alto	Bajo	Bajo
FR ₆	a ₆	Alto	Bajo	Alto
FR ₇	a ₇	Alto	Alto	Bajo
FR ₈	a ₈	Alto	Alto	Alto

Por ejemplo, las dos primeras reglas se calcularían de la siguiente manera:

$$FR_1 = \mu_A(\text{bajo}) \cdot \mu_B(\text{bajo}) \cdot \mu_C(\text{bajo}) \quad \text{Ec 3-15}$$

$$FR_2 = \mu_A(\text{bajo}) \cdot \mu_B(\text{bajo}) \cdot \mu_C(\text{alto}) \quad \text{Ec 3-16}$$

Donde μ representa la función del modelo (“membership functions”) y cada subíndice indica de qué variable de entrada se trata. El resto de “fuzzy rules” se calcularon de acuerdo con los niveles establecidos en la Tabla 3-5.

El mejor ajuste se obtiene empleando las funciones gaussianas (“Gaussian membership functions”). Las ecuaciones Gaussianas para los dos niveles (bajo y alto se definen como sigue:

$$\mu(\text{bajo}) = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x-x_{\text{bajo}}}{L}\right)^2\right) \quad \text{Ec 3-17}$$

$$\mu(\text{alto}) = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x-x_{\text{alto}}}{L}\right)^2\right) \quad \text{Ec 3-18}$$

Donde L es la anchura de la función Gaussiana y x_{bajo} y x_{alto} son los valores de cada nivel. Teniendo todo en cuenta, la ecuación para el cálculo de la variable respuesta se simplifica y queda expresada como:

$$y_e = \frac{a_1 \cdot FR_1 + a_2 \cdot FR_2 + \dots + a_7 \cdot FR_7 + a_8 \cdot FR_8}{FR_1 + FR_2 + \dots + FR_7 + FR_8} \quad \text{Ec 3-19}$$

Todos los datos experimentales se introdujeron en el “Matlab ANFIS Edit Tool” para poder obtener todos los parámetros del modelo.

3.2.6. Estudio del efecto de la impregnación de cobalto en la descomposición térmica del material

El estudio de la influencia en la descomposición térmica del material debido a la impregnación con cobalto a distintas concentraciones se realizó mediante termogravimetría en atmósfera inerte. Todos los experimentos se llevaron a cabo en una termobalanza Perkin-Elmer modelo STA 6000. En cada experimento se empleó una cantidad aproximada de 25 mg de muestra, una rampa de calentamiento de 20 °C/min. El flujo de nitrógeno fue de 1,2 L/h y el rango de temperatura oscilado fue desde 30 hasta 800 °C.

3.3. Discusión de resultados

3.3.1. Caracterización de los materiales

- Determinación del punto de carga cero (PZC) del material nativo

Tras llevar a cabo el método de deriva de pH, se obtuvieron los datos representados en la Figura 3-6. Para conocer el punto de carga cero del material es necesario conocer el punto de intersección entre la curva de pH final en función del pH inicial corta a la diagonal. Para ello, se elaboró el siguiente gráfico.

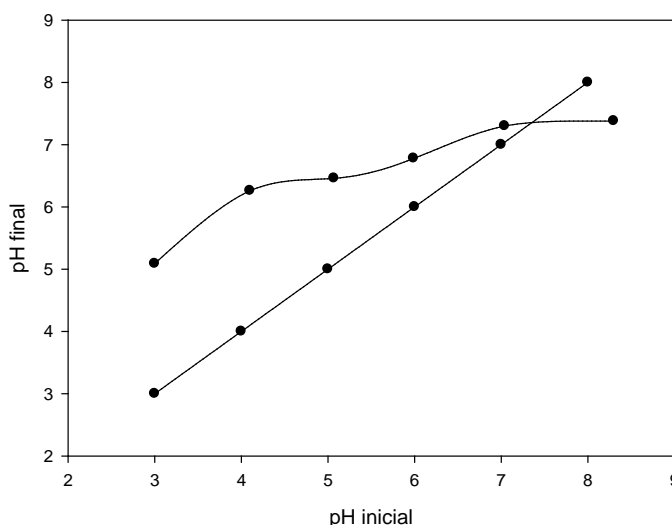


Figura 3-6: Determinación del punto de carga cero

El punto de carga cero del material tiene un valor de aproximadamente 7,35.

- Determinación de la pérdida de masa del material tras el proceso de pirólisis

La pérdida de masa que sufre el material en la pirólisis es importante a la hora de valorar la mejora de sus propiedades biosorbentes. Si se pierde mucha masa puede ser que no compense la mejora de sus propiedades como biosorbente. Por ello, se investigó la pérdida de masa sufrida por el material cuando es sometido a temperaturas en el intervalo entre 200 y 550 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3-6:

Tabla 3-6: Porcentaje de pérdida de masa y porcentaje de residuo tras el proceso de pirólisis a distintas temperaturas

Temperatura, °C	% pérdida de masa	% residuo
200	6,39	93,61
250	8,96	91,04
300	26,42	73,58
350	50,74	49,26
400	53,07	46,93
450	55,10	44,90
500	58,25	41,75
550	59,08	40,92

Se observa que la pérdida de masa aumenta de forma importante al aumentar la temperatura hasta 350 °C donde alcanza un valor de aproximadamente 50%. Posteriormente, al elevar la temperatura la pérdida de masa aumenta muy levemente.

- **Análisis elemental y análisis próximo**

El análisis elemental y el análisis próximo de la muestra nativa y pirolizada a distintas temperaturas fue llevado a cabo con el fin de caracterizar las muestras y justificar las posibles modificaciones en la capacidad de biosorción del material. Los resultados de análisis elemental y del análisis próximo obtenidos se recogen en las Tablas 3-7 y 3-8.

Tabla 3-7: Análisis elemental de la muestra nativa y las muestras pirolizadas a distintas temperaturas.

Material	% C	% H	% N	% S	% O	C/H
GCR	34,02	5,89	3,15	0,02	32,95	5,78
GCR 250-15	35,29	4,83	1,47	0,02	28,08	7,31
GCR 350-15	34,29	4,59	2,39	0,02	20,27	7,47
GCR 450-15	28,84	1,39	1,17	0,03	16,22	20,75
GCR 550-15	21,34	0,77	1,14	0,05	21,29	27,71

Tabla 3-8: Análisis próximo de la muestra nativa y las muestras pirolizadas a distintas temperaturas.

Material	% Humedad	% Volátiles (VM)	% Cenizas	% Carbono fijo (CF)	VM/FC
GCR	7,43	56,66	23,97	11,95	4,74
GCR 250-15	1,89	52,31	30,31	15,49	3,38
GCR 350-15	4,31	41,11	38,34	16,23	2,53
GCR 450-15	4,33	21,43	52,35	21,88	0,98
GCR 550-15	3,00	15,36	55,41	26,24	0,59

El análisis elemental muestra que las cantidades de nitrógeno y azufre en los materiales analizados son despreciables. El contenido en hidrógeno disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis, debido a la pérdida de materiales volátiles que se produce con el calentamiento. Por su parte, el carbono disminuye cuando el tratamiento de pirólisis se produce a temperaturas más elevadas (450 y 550 °C). Este descenso del porcentaje en carbono no era esperable, ya que la pirólisis debe de generar una concentración del contenido en carbono en las muestras (al no existir presencia de oxígeno en el calentamiento, el carbono no tiene por qué

desaparecer en el proceso de pirólisis). La disminución del contenido en carbono puede deberse a que parte del carbono se pierde con las materias volátiles durante el calentamiento y también a que, durante el proceso de manipulación y extracción de la muestra del horno, se haya podido producir el contacto con algo de oxígeno causando una calcinación parcial del mismo. En cuanto al contenido en oxígeno, puesto que éste se obtiene por diferencia teniendo en cuenta también el contenido en cenizas de la muestra, su valor depende del resto de parámetros.

La relación C/H aumentó con la temperatura de pirólisis. Para el residuo nativo, la relación C/H era de 5,78 sin embargo, para los materiales pirolizados la relación C/H llegó hasta un valor de 27,71 para el material resultante de la pirólisis realizada a 550 °C. Entre las temperaturas de pirólisis analizadas, el aumento significativo de la relación C/H se produjo de 350 a 450 °C. Estos impactos de la temperatura de pirólisis en la funcionalidad del biocarbón resultante también se analizará posteriormente por FTIR.

Por último, si los resultados del análisis elemental del material nativo son comparados con aquellos publicados por Callejón-Ferre et al., (2011) se observa como los valores obtenidos son prácticamente coincidentes con una desviación de pequeña en el contenido de hidrógeno.

Con respecto al análisis próximo de los materiales (Tabla 3-8), se ha obtenido que el contenido en humedad de la muestra se ha visto reducido tras el proceso de pirólisis y la reducción no parece ser dependiente de la temperatura. Hay que tener en cuenta que la humedad presente en las muestras corresponde a la humedad de equilibrio. El decrecimiento en el contenido en humedad puede deberse a un incremento de la hidrofobicidad de la muestra que se produce como consecuencia de la degradación de los sitios que retienen el agua en el material y que pueden ser destruidos al aumentar la temperatura, probablemente esto ocurra por encima de los 200 °C. En lo que respecta al contenido en volátiles, este decrece de forma importante conforme aumenta la temperatura de tratamiento, lo que es lógico ya que los compuestos que se eliminan durante la pirólisis a esas temperaturas son principalmente los contenidos en las materias volátiles. El carbono fijo muestra un incremento conforme la temperatura de pirólisis aumenta, aunque este incremento es más leve a las temperaturas más altas, lo que estaría relacionado con lo indicado

con la disminución de carbono encontrada en el análisis elemental. Finalmente, el porcentaje de ceniza sufre un incremento muy acusado. Esto se debe a que las cenizas están compuestas de elementos inorgánicos que son los que permanecen después del calentamiento y, por tanto, su contenido se ve concentrado por la eliminación del resto de componentes. Algunos autores han publicado que para que un biochar se considere estable la relación entre el contenido de volátiles y el contenido en carbono fijo debe ser menor a 1 y se considera más estable cuanto más cerca de 0 sea el valor de esa relación (Shakya y Agarwal, 2019). En el caso de los materiales preparados en este trabajo los valores de la relación contenido de volátiles y contenido en carbono fijo varían entre 4,74 para el material nativo y 0,98 y 0,59 para el biochar preparado a una temperatura de 450 °C y 550 °C, respectivamente lo que indica que estos materiales serían estables.

Estos resultados del análisis elemental y del análisis inmediato presentan tendencias similares a las encontradas por otros autores que han analizado el biochar obtenido por pirólisis de diferentes tipos de residuos, salvo en el contenido en carbono que, en la mayoría de estudios, se ve incrementado durante el proceso de pirólisis (Alkurdi et al., 2020; Menya et al., 2020; Sánchez et al., 2017; Zhang et al., 2020).

- **Análisis infrarrojo**

Por otra parte, se llevó a cabo la espectroscopia infrarroja con el fin de investigar los cambios estructurales causados por el proceso de pirólisis. La Figura 3-7 muestra los espectros obtenidos.

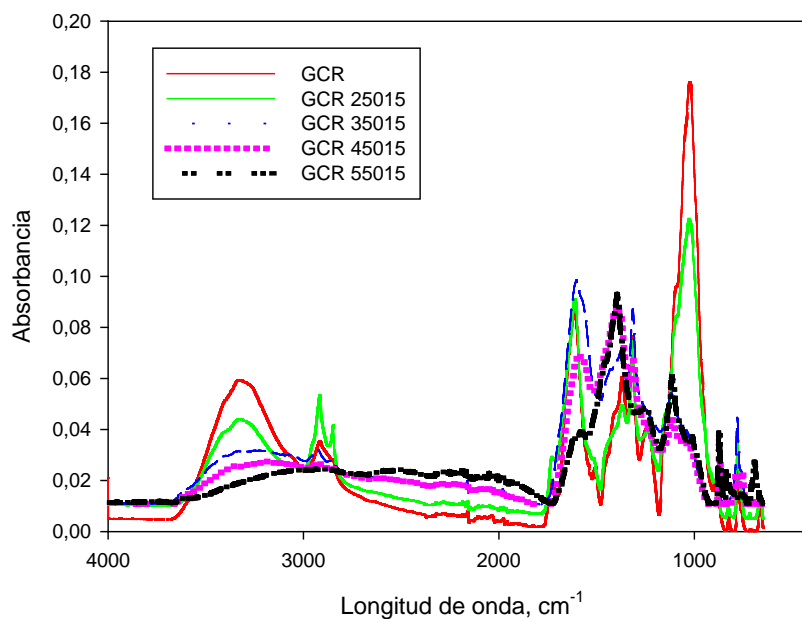


Figura 3-7: Espectro infrarrojo de la muestra nativa y las muestras pirolizadas a distintas temperaturas.

En términos generales, la absorbancia decrece conforme la temperatura de pirólisis aumenta, en comparación con el material nativo. Cuanto mayor es la temperatura de tratamiento, más acusados son los cambios observados en los espectros obtenidos. La identificación de cada pico para la muestra nativa de GCR se llevó a cabo en el primer capítulo de esta Tesis Doctoral. En este apartado se estudiaron los cambios debidos al tratamiento térmico pirolítico.

El pico que aparece a 3330 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo -OH . La intensidad de este pico se vio intensamente reducida para temperaturas superiores a 350 °C , lo que indica que este tipo de unión se ve eliminada. Esto está en concordancia con la disminución en el contenido en O y H observado en el análisis elemental. A esas temperaturas se ha producido una eliminación del agua, además de la degradación de la celulosa y la hemicelulosa. Por todos estos motivos, el pico correspondiente al -OH se ve disminuido.

Por otra parte, los picos observados entre 2760 y 2980 cm^{-1} representan la vibración del grupo CH . Estos picos no se observan para temperaturas de tratamiento superiores a 450 °C . El pico alrededor de 1730 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo C=O . Este grupo se elimina totalmente a altas temperaturas, lo que quiere

decir que los aldehídos, cetonas y componentes orgánicos ácidos de las muestras se han eliminado.

El pico observado a 1620 cm^{-1} representa la vibración aromática de la lignina. Este pico también redujo su intensidad, pero solo a las temperaturas más altas de pirólisis (450 y $550\text{ }^{\circ}\text{C}$). Por este motivo, se podría afirmar que el proceso de pirólisis afecta a la lignina en ese rango de temperatura.

Los picos entre 1509 y 1200 cm^{-1} corresponden con grupos funcionales presentes en la lignina. Estos fueron los menos afectados después del tratamiento de pirólisis. Podría deberse a que, de todos los componentes principales presentes en la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), la lignina es la fracción más resistente a las altas temperaturas. Se observaron también picos altos para el GCR en el rango de 1000 y 1200 cm^{-1} para la muestra de biomasa nativa. Estos picos redujeron en gran medida su intensidad con el tratamiento térmico, lo que indica que los grupos presentes en la celulosa y la hemicelulosa se rompieron debido a reacciones de despolimerización.

En definitiva, el espectro infrarrojo nos permite observar que la fracción más afectada por el tratamiento térmico fue la hemicelulosa, seguida de la celulosa. Por su parte, la lignina fue la fracción más resistente al calor, aunque a altas temperaturas comienza a producirse su degradación.

- **Superficie BET, tamaño de poro y volumen de poro**

En la Tabla 3-9 se muestran las propiedades superficiales de las muestras analizadas.

Tabla 3-9: Propiedades superficiales de las muestras analizadas.

Material	Área BET, m ² /g	Tamaño de poro, Å	Volumen de poro, cm ³ /g
GCR	6,2	47,5	0,0073
GCR 250-15	7,3	45,6	0,0116
GCR 350-15	9,1	57,1	0,0105
GCR 450-15	9,2	62,7	0,0142
GCR 550-15	7,5	73,2	0,0138

El área superficial de los materiales estudiados oscila entre valores de 6,2 y 9,2 m²/g. Estos valores son bajos si son comparados con adsorbentes comerciales como el carbón activado. Pero también son muy bajos si se comparan con los trabajos publicados por otros autores (Guerrero et al., 2008; Ji et al., 2019; Alkudi et al., 2020; Wang et al., 2020). Esto sugiere que la retención de cobalto se va a llevar a cabo probablemente por intercambio iónico, quelación y complejación en la superficie del material. La baja porosidad también indica que el mecanismo de control del proceso no va a ser la difusión (Vafajoo et al., 2018). El área superficial presenta un valor más elevado para el material tratado a 450 °C. Sin embargo, para la temperatura de tratamiento de 550 °C el área superficial es más pequeña (7.5 m²/g). Esto puede deberse a que la temperatura más alta produce una degradación excesiva y a la contracción y realineación en la estructura de char. Estos resultados fueron ya reportados por otros investigadores como Alkudi et al., (2020), Angin and Sensoz (2014), Ji et al., (2019), Liu et al., (2020), Patel et al., (2015) o Zhang et al., (2018). Por ejemplo, Ji et al., (2019) estudiaron la adsorción de azul de metileno en biochars preparados a partir de hojas de *Magnolia grandiflora* y encontraron que, cuando la temperatura de pirólisis aumentaba de 500 °C a 550 °C, la superficie específica del material disminuía y sin embargo, el diámetro medio de poro aumentaba. Estos investigadores indicaron que esto podía deberse al colapso de los poros causado por

las altas temperaturas convirtiendo los pequeños mesoporos del material en mesoporos mayores.

De manera general se observa que el tamaño de poro aumenta con la temperatura de tratamiento térmico, lo que es lógico ya que lo que provoca este tratamiento es la degradación de la estructura celulósica, abriendo cavidades mayores cuanto más agresivo es el tratamiento. Una tendencia similar se observa para el volumen de poro.

3.3.2. Biosorción en discontinuo

3.3.2.1. Estudio de la cinética del proceso

El estudio del efecto del tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio es crucial para poder determinar la naturaleza del proceso de biosorción, así como para conocer el tiempo de residencia necesario en los procesos de biosorción en columna. Este estudio permite conocer la velocidad a la que los metales son retirados del medio y sirve para seleccionar las condiciones más favorables para el tratamiento de efluentes (King et al., 2007). En definitiva, este estudio tiene el objetivo de determinar el tiempo óptimo de contacto entre la disolución el biosorbente, es decir el tiempo necesario para que el biosorbente y el cobalto adsorbido estén en estado de equilibrio (da Silva y Pitrobelli, 2019).

En primer lugar, se realizaron unos ensayos con el material nativo a distintas concentraciones iniciales de cobalto. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 3-8.

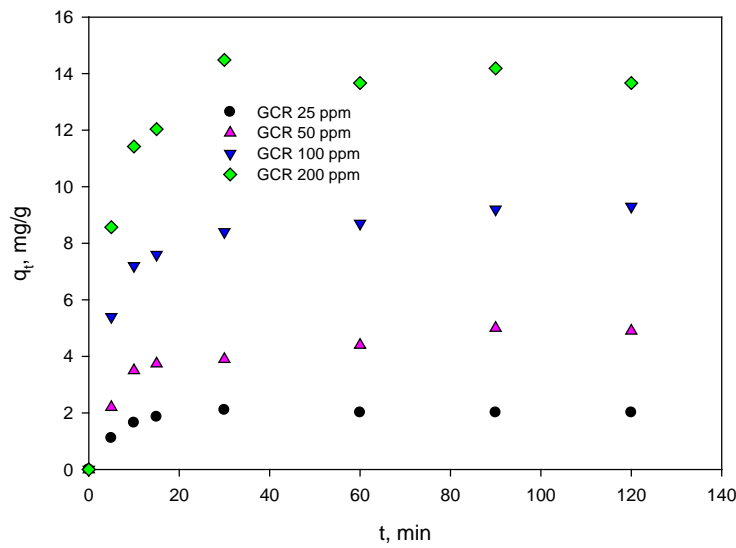


Figura 3-8: Curvas cinéticas de la biosorción del cobalto en el residuo del invernadero nativo (GCR) a distintas concentraciones (25, 50, 100 y 200 mg/L).

Para el GCR nativo el proceso de biosorción es rápido, ya que, para todas las concentraciones estudiadas, el equilibrio se alcanza antes de los 30 minutos de tiempo de operación. El equilibrio se alcanza más rápido cuanto menor es la concentración inicial de metal. La cantidad de metal adsorbido es mayor cuando mayor es la concentración inicial, alcanzando valores de en torno a 14 mg/g para una concentración inicial de 200 mg/L. Sin embargo, la cantidad de metal adsorbido a la concentración de 25 mg/L es de 2 mg/g. Esto se debe a que al aumentar la concentración inicial de cobalto en la fase líquida se proporciona una mayor fuerza impulsora para la transferencia de materia (Kostas et al., 2015; Wang et al., 2020).

Por otra parte, en los primeros momentos de cada experimento es cuando se toman las muestras con más frecuencia. Esto se debe a que es cuando se observa el mayor cambio en la biosorción de metal. De hecho, a los 5 minutos de operación, se ha adsorbido el 50% o más del metal total retenido para todas las concentraciones iniciales probadas. Esto es, la curva cinética presenta dos etapas diferenciadas, una primera en la que la biosorción es muy rápida y una segunda en la que el fenómeno de biosorción se ralentiza hasta alcanzar un equilibrio entre el adsorbato en disolución y el adsorbato retenido en la fase sólida.

A continuación, se analizó la cinética de biosorción de los distintos materiales estudiados (nativo y pirolizados a distintas temperaturas), fijando la concentración inicial de cobalto en 25 mg/L. Los resultados se muestran en la Figura 3-9.

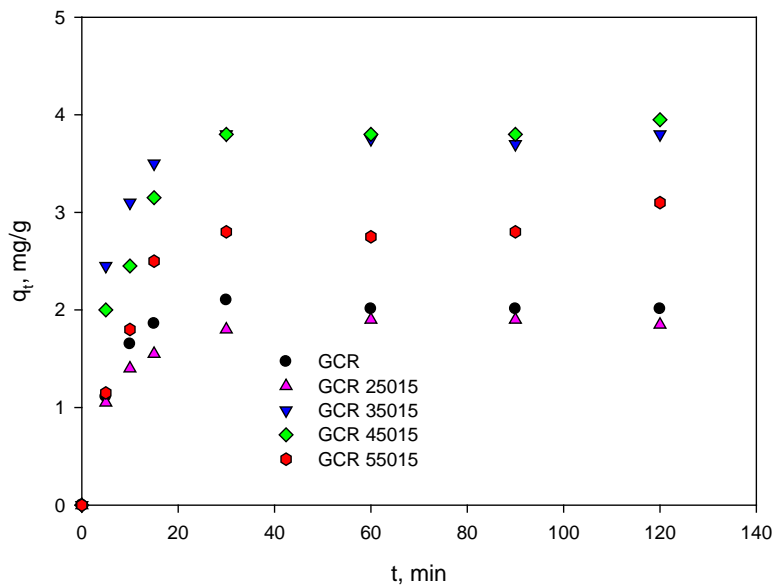


Figura 3-9: Curvas cinéticas de la biosorción del cobalto en el residuo del invernadero nativo (GCR) y pirolizado a distintas temperaturas (250, 350, 450, 550 °C) a una concentración de 25 mg/L.

Se observan tendencias similares en todos los materiales: todos alcanzan el equilibrio en torno a los 30 minutos y la biosorción más rápida se produce en los primeros 5 minutos de operación. Además, en este gráfico se observa con claridad que el tratamiento a la temperatura de 250 °C no afecta prácticamente a la capacidad adsorbente del material. Los resultados de capacidad de biosorción más altos se obtienen para las temperaturas de 350 y 450 °C que ofrecen resultados muy similares llegando a un valor próximo a los 4 mg/g. Por otra parte, se observa que la temperatura de 550 °C produce una disminución en la capacidad de biosorción, aunque la sigue siendo más notable que para el material nativo sin tratar. Se podría concluir, por tanto, que las temperaturas de pirólisis que más favorecen la capacidad adsorbente del GCR son 350 y 450 °C. La temperatura de pirólisis 550 °C constituiría un gasto innecesario de energía que además no maximiza la capacidad adsorbente del material. Estos resultados podrían estar relacionados con los resultados de caracterización obtenidos para este material, por ejemplo, presentaba una

superficie específica inferior a la de los materiales carbonosos obtenidos a una temperatura de 350 °C o 450 °C.

3.3.2.2. Modelos de ajuste cinéticos

Los datos experimentales han sido ajustados a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Los parámetros de ambos modelos y la bondad de ajuste obtenida en cada caso se presentan en la Tabla 3-10.

Tabla 3-10: Parámetros calculados por los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
GCR	2,036	0,162	0,987	2,057	0,243	0,998
GCR 250-15	1,855	0,145	0,963	1,933	0,164	0,999
GCR 350-15	3,745	0,196	0,975	3,842	0,138	0,998
GCR 450-15	3,846	0,112	0,959	4,086	0,051	0,998
GCR 550-15	2,905	0,107	0,959	3,177	0,045	0,998

Se observa que el modelo de pseudo-segundo orden ajusta muy bien los resultados experimentales, con valores de R^2 próximos a la unidad. Así mismo, los valores obtenidos para la capacidad de biosorción en el equilibrio, son prácticamente coincidentes con los encontrados experimentalmente. No obstante, aunque el modelo de pseudo-primer orden muestra un peor ajuste de los resultados, los valores de q_e son también muy próximos a los experimentales y a los obtenidos con el modelo de pseudo-segundo orden. Con respecto a la constante cinética, en general, tanto para el modelo de pseudo-primer orden como para el modelo de pseudo-segundo orden, la constante cinética disminuye a medida que se eleva la temperatura del proceso de pirólisis, lo que indica que, aunque la adsorción generalmente alcanza capacidades de adsorción más altas, el proceso transcurre de forma más lenta hasta alcanzar el equilibrio. Estos resultados están de acuerdo con

los obtenidos recientemente por otros autores en estudios de biosorción de metales con residuos de características similares (Chen et al., 2020; Wang et al., 2020).

3.3.2.3. Estudio de equilibrio

Se llevó a cabo el estudio de las isothermas de biosorción de cobalto para los distintos materiales estudiados (GCR nativo y pirolizado a distintas temperaturas). La Figura 3-10 muestra las isothermas obtenidas.

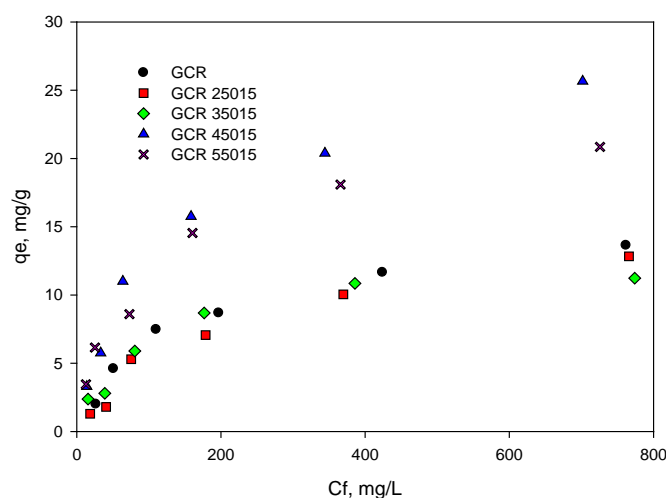


Figura 3-10: Curvas isotérmicas de biosorción del cobalto para el GCR nativo y el GCR pirolizado a distintas temperaturas (250, 350, 450 y 550 °C).

Como puede observarse, la capacidad máxima de biosorción es similar para los materiales preparados a las temperaturas más bajas (250 y 350 °C) y el material nativo. De hecho, las curvas obtenidas para todos ellos fueron muy similares. Los mejores resultados se obtuvieron para el material pirolizado a una temperatura de 450 °C con un valor de capacidad máxima de biosorción de 28 mg/g aproximadamente, seguido por el material preparado a 550 °C que presenta una capacidad máxima de biosorción próxima a 22 mg/g.

Otros investigadores encontraron resultados similares a los presentados en este trabajo. Por ejemplo, Saletnik et al. (2017) estudiaron la biosorción de cadmio, plomo y cobalto con un biochar obtenido de biomasa de alerce y abeto y obtuvieron la mejor capacidad de biosorción para el material tratado a 500 °C durante 5 min,

siendo éstas unas condiciones de operación muy similares a las condiciones óptimas obtenidas (450 °C y 15 min).

3.3.2.4. Modelos de ajuste de equilibrio

El ajuste de los datos experimentales obtenidos se llevó a cabo mediante dos modelos, Langmuir y Freundlich. Los parámetros de ambos modelos y la bondad de ajuste obtenida en cada caso se presentan en la Tabla 3-11.

Tabla 3-11: Parámetros calculados por el modelo de Langmuir y Freundlich.

	Isoterma de Langmuir				Isoterma de Freundlich		
	q_m	q_{mcor}	b	R^2	n	K_F	R^2
GCR	13,584	--	0,010	0,985	2,259	0,706	0,850
GCR 250-15	14,339	13,054	0,005	0,980	1,778	0,304	0,899
GCR 350-15	12,289	6,054	0,012	0,997	2,525	0,857	0,897
GCR 450-15	30,984	13,912	0,007	0,997	2,090	1,157	0,948
GCR 550-15	25,548	10,454	0,009	0,993	2,419	1,459	0,963

De manera general, podría decirse que el modelo de Langmuir reproduce mejor los datos experimentales que el de Freundlich. Además, el ajuste es mejor para los materiales pirolizados cuanto mayor es la temperatura para ambos modelos. Con respecto a los resultados obtenidos con el modelo de Langmuir, se observa que el material pirolizado a 450 °C presenta una mayor capacidad de biosorción de cobalto, con un valor de q_m próximo a 31 mg/g, muy superior al valor obtenido con el material nativo (13,58 mg/g). No obstante, hay que tener en cuenta que, durante el tratamiento de pirólisis, se pierde una parte importante de la masa inicial. Por ello, se ha calculado un valor corregido de capacidad de biosorción teniendo en cuenta esta pérdida de masa (q_{mcor}). Si se comparan ahora estos valores, se pone de manifiesto que la capacidad de biosorción sigue siendo superior con el material pirolizado a 450 °C, pero la diferencia es muy poco significativa.

Con respecto a los resultados mostrados con el modelo de Freundlich, los valores de $n < 1$ indican una biosorción favorable en las condiciones experimentales seleccionadas (Farnane et al., 2017).

Con objeto de comparar estos resultados con los obtenidos por otros investigadores, en la Tabla 3-12 se muestran valores de la capacidad de biosorción de cobalto obtenidos empleando distintos materiales.

Tabla 3-12: Valores de capacidad de biosorción obtenidos por otros autores para distintos materiales biomásicos.

Material biosorbente	q_m, mg/g	Referencia
Cáscara de algarrobo	17,41	Farnane et al., 2017
<i>Sargassum wightii</i> (alga marrón)	20,63	Vijayaraghavan et al. 2005
Médula de coco	12,82	Parab et al., 2006
<i>Glebionis coronaria</i> L.	24,52	Tounsadi et al., 2015
<i>Diplotaxis harra</i>	33,02	Tounsadi et al., 2015
Cáscara de limón	22,00	Bhatnagar et al., 2010
Fibras de cáñamo	13,58	Tofan et al., 2013
Residuos de zanahoria negra	5,35	Güzel et al., 2008
<i>P. Capillacea</i>	52,6	Ibrahim, 2011
Residuos de cultivos de invernadero	13,6	Este trabajo

Como puede observarse en los datos de la tabla, el material usado en este trabajo tiene una capacidad biosorbente buena si lo comparamos con otros materiales, similar a la cáscara de algarrobo o las fibras de cáñamo.

3.3.2.5. Activación química del material

Finalmente, con objeto de mejorar la capacidad de biosorción del material nativo mediante un procedimiento alternativo al tratamiento térmico realizado inicialmente, se probó el efecto de distintos tipos de activación química, tal y como se indica en el apartado 3.2.3. Para ello, se calculó el porcentaje de metal retenido y la capacidad de biosorción de los distintos materiales (nativo y activados), utilizando dos concentraciones iniciales de cobalto, 25 y 100 mg/L. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3-11.

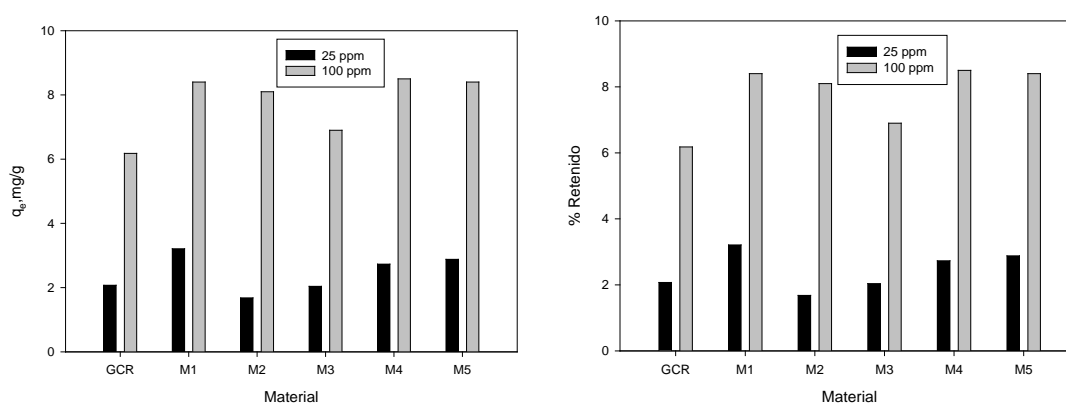


Figura 3-11: Comparativa de la capacidad de biosorción (izquierda) y el porcentaje de metal retenido (derecha) de los materiales GCR nativo y GCR activado químicamente mediante distintos métodos empleando distintas concentraciones iniciales (25 y 100 mg/L).

Como se puede observar, todos los tratamientos proporcionan una mejoría en la capacidad biosorbente del material y en el porcentaje retenido. Las mejoras son más notables para la concentración de 100 mg/L. El material que ofrece unos resultados menos satisfactorios es el M3. El resto de tratamientos, ofrecen resultados bastante similares. Se escogió como mejor tratamiento el M5, ya que, aparte de ofrecer buenos resultados, el método de preparación del material es el más sencillo y económico y no requiere de aplicación de temperatura.

Una vez se escogió el material M5, se elaboró la isoterma de biosorción de cobalto de dicho material y se comparó con la del material nativo. La Figura 3-12 muestra los resultados obtenidos.

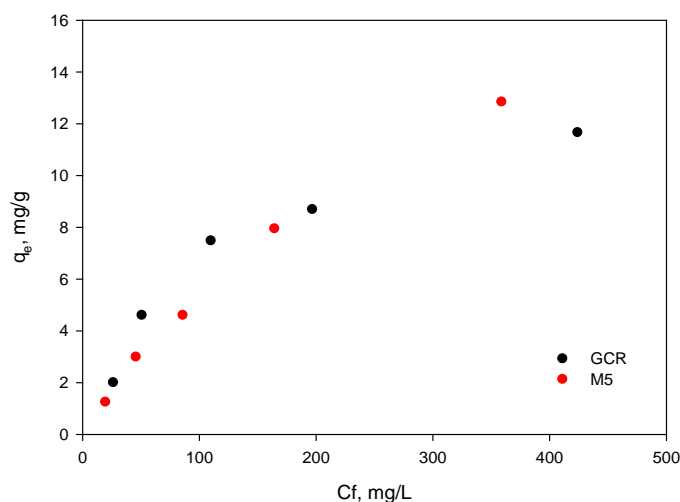


Figura 3-12: Isotermas de biosorción del material GCR nativo y del material M5.

Se observa que a bajas concentraciones la capacidad de biosorción de ambos materiales es muy similar. Sin embargo, cuando la concentración aumenta, las diferencias son más notables. Mientras que a una concentración final de en torno a 400 mg/L, el material nativo prácticamente ha alcanzado ya el equilibrio, el material M5 muestra una tendencia positiva con pendiente ascendente, lo que parece indicar que las diferencias entre el material nativo y el M5 se harán aún más notables a altas concentraciones. Los datos correspondientes al material tratado M5 se han ajustado al modelo de Langmuir para comparar con los resultados obtenidos con el material nativo (Tabla 3-11). Los resultados del ajuste muestran un valor de q_m para M5 de 27,39 mg/g ($R^2 = 0,998$), muy superior al obtenido para el material nativo que era de 13,58 mg/g. No obstante, de nuevo habría que tener en cuenta la pérdida de masa que se produce durante el tratamiento del material, para obtener un valor de q_m corregido que sea más comparativo. En este caso se obtiene un valor de q_{mcor} para la muestra con el tratamiento M5 de 19,88 mg/g. Aunque este valor sigue siendo superior al obtenido con el material nativo y dado que en este trabajo se pretende que el coste del uso de este biosorbente sea el más bajo posible, este aumento de la capacidad de biosorción no justifica el uso del tratamiento para este material.

3.3.3. Biosorción en continuo

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de biosorción de cobalto en discontinuo, los valores de capacidad de biosorción obtenidos con los materiales pirolizados y con el material tratado químicamente no justifican, ni en el mejor de

los tratamientos (material pirolizado a 450 °C y material tratado con ácido cítrico), la viabilidad de los mismos ya que cuando se introduce la correspondiente pérdida de masa, los valores de capacidad de biosorción se acercan al del material nativo. Por ello, se ha decidido continuar el estudio de biosorción en continuo con el material sin someter a ningún tratamiento.

En primer lugar, se realizó un estudio para analizar la influencia de las principales variables de operación en las curvas de ruptura: caudal de alimentación, concentración de cobalto a la entrada de la columna y masa de biosorbente empleada (o altura de lecho). Se llevaron a cabo 8 experimentos, con todas las combinaciones posibles de las condiciones experimentales. La Figura 3-13 muestra todas las curvas de ruptura obtenidas y en la Tabla 3-13 se recogen los parámetros característicos de las mismas que han sido calculados.

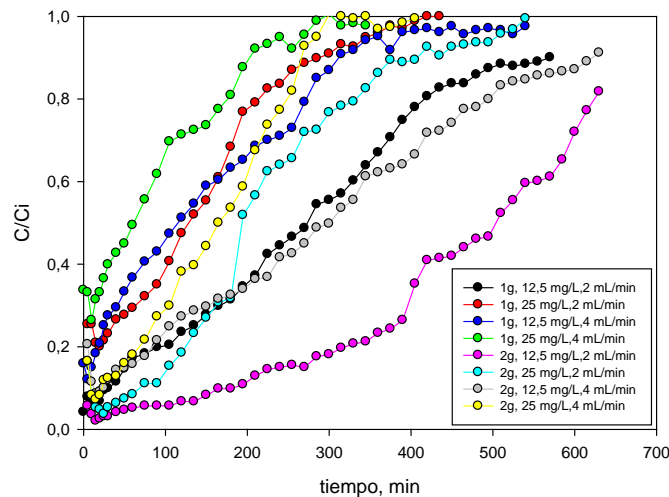


Figura 3-13: Curvas de ruptura en las distintas condiciones de operación.

Tabla 3-13: Parámetros principales de las curvas de ruptura obtenidas en las distintas condiciones de operación.

			% R	q_{total} , mg	m_{total} , mg	V_{ef} , mL	q_{eq} , mg/g	C_{eq} , mg/L	t_s , min
m=1g	2 mL/min	25 mg/L	22,05	7,03	31,86	1200	7,03	20,70	300
		12,5 mg/L	23,88	7,28	30,48	2280	7,28	10,18	570
	4 mL/min	25 mg/L	38,66	8,67	22,43	840	8,67	16,38	210
		12,5 mg/L	43,50	7,94	18,26	1260	7,94	8,19	315
m=2 g	2 mL/min	25 mg/L	25,07	11,54	46,04	1740	5,77	19,83	435
		12,5 mg/L	36,84	13,74	37,29	2760	6,87	8,53	690
	4 mL/min	25 mg/L	56,71	16,63	29,33	1080	8,31	11,76	270
		12,5 mg/L	51,71	19,07	36,87	2520	9,53	7,06	630

Para estudiar el efecto de cada una de las variables de operación, se han representado distintos gráficos en los que se fijan dos de las condiciones de operación modificando la tercera.

- **Estudio del efecto del caudal**

En la Figura 3-14 se muestran cuatro gráficos. En cada uno de ellos, la masa de biosorbente (1 o 2 g) y la concentración inicial de cobalto (12,5 o 25 mg/L) son fijados, mientras se ensayan dos valores de caudal, 2 y 4 ml/min, para analizar el efecto de esta variable.

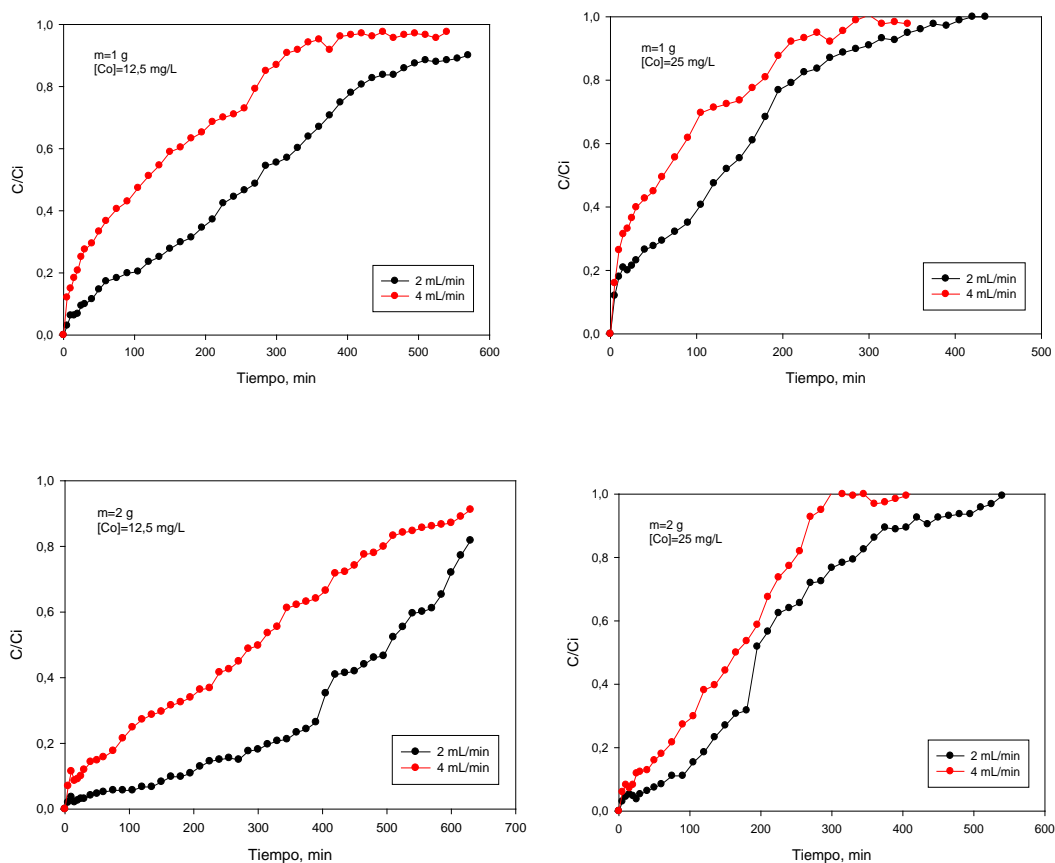


Figura 3-14: Efecto del caudal en la curva de ruptura.

En todos los casos se observa que un aumento en el caudal de entrada provoca un decrecimiento del tiempo de saturación de la columna. La saturación de la columna se da en todos los casos excepto para la concentración más baja (12,5 mg/L) y la cantidad de biosorbente mayor (2 g). En esos casos se debería incrementar el tiempo de contacto para conseguir la saturación. El aumento del tiempo de contacto, produce un aumento de la transferencia de materia, por lo que se llegaría a conseguir la saturación del sólido.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el mejor caudal es el de 4 mL/min ya que proporciona valores más altos de porcentaje de retención de metal y de capacidad de biosorción, como se muestra en la Tabla 3-13

- Estudio del efecto de la concentración inicial

La Figura 3-15 muestra el efecto de la concentración inicial de cobalto. Para ello, en cada gráfico se fijan las condiciones de masa de biosorbente (1 o 2 g) y de caudal (2 o 4 mL/min).

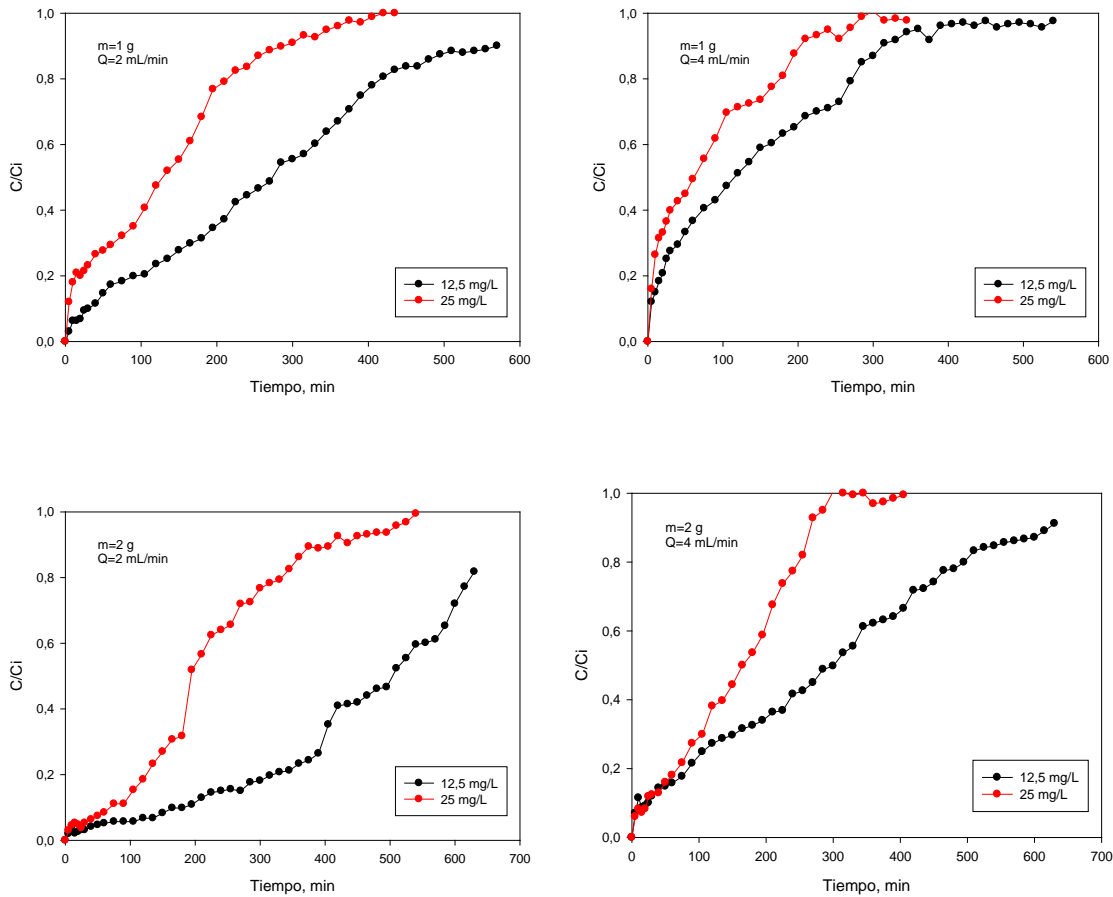


Figura 3-15: Efecto de la concentración inicial en la curva de ruptura.

La saturación de la columna se alcanza más rápido para el valor de concentración más alta. Por ejemplo, en el caso de emplear 1 g de material y un caudal de 2 mL/min, el tiempo de saturación para la concentración más alta (25 mg/L) es de 300 min mientras que para la concentración más baja (12,5 mg/L) es de 570 min.

Estos resultados están en concordancia con los encontrados por otros autores en estudios similares con otros metales y materiales biosorbentes e indican que, cuando la concentración de entrada es más alta, los sitios de biosorción se cubren rápidamente, lo que resulta en la reducción de la longitud de la zona de biosorción efectiva en la columna (Martín-Lara et al., 2016; Ataei-Germi y Nematollahzadeh, 2016).

- **Estudio del efecto de la masa de biosorbente**

Finalmente, en la Figura 3-16 se muestra el efecto de la masa de biosorbente empleada. Para ello, en cada gráfico se fijan las condiciones de concentración inicial (12,5 o 25 mg/L) y de caudal (2 o 4 mL/min).

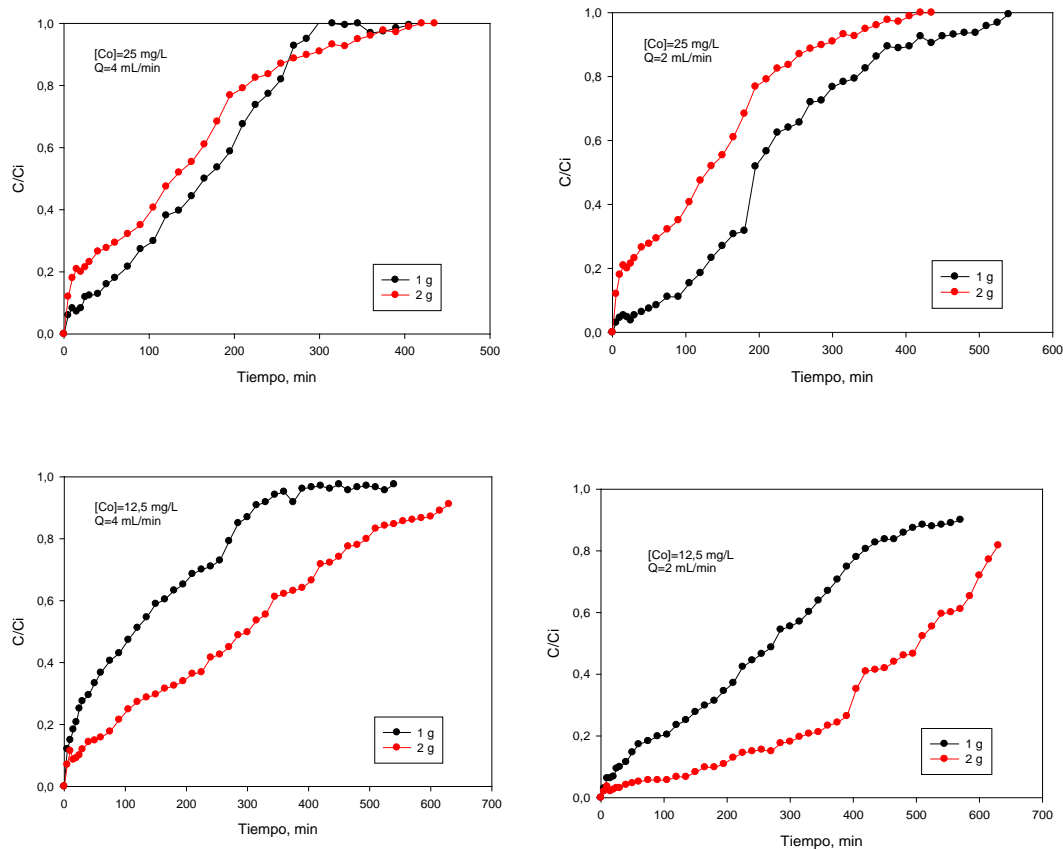


Figura 3-16: Efecto de la masa de biosorbente en la curva de ruptura.

Las curvas de ruptura muestran que, de manera general, el tiempo de ruptura aumenta cuando se aumenta la cantidad de biosorbente empleada. Sin embargo, la capacidad biosorbente, es decir, la cantidad de metal retenida por gramo de biosorbente no aumenta cuando aumentamos la cantidad de biosorbente, salvo en el caso del caudal de 4 mL/min y la concentración de 12,5 mg/L. El porcentaje de metal retenido aumenta cuando se emplea la cantidad más alta de material biomásico (2 g).

Cuando la altura de biosorbente aumenta, el tiempo de operación se ve prolongado y esto se debe al crecimiento de la zona de biosorción en la columna de lecho fijo. Como consecuencia, hay más sitios disponibles para la biosorción, es decir, existe

una superficie de contacto mayor, que conlleva una retención mayor del metal (Chen et al., 2012; Sheng et al., 2018).

3.3.4. Optimización de las condiciones de operación en continuo mediante un modelo neuroborroso (ANFIS)

Se empleó un modelo adaptativo de inferencias difusas (ANFIS) para llevar a cabo el ajuste de los datos experimentales. De este modo, se podrían predecir cuáles son las condiciones experimentales que maximizan el rendimiento de la columna de biosorción. Las variables de entrada del proceso son el caudal, la concentración de entrada y la altura de lecho. Se llevaron a cabo dos ajustes, uno para la variable respuesta “tanto por ciento de metal retenido” (%R) y otro para la variable respuesta “capacidad de biosorción” (q_e). Los datos experimentales que se emplearon para llevar a cabo el ajuste son los recogidos en la Tabla 3-14.

Tabla 3-14: Datos experimentales: valores de las variables de entrada (caudal, concentración y altura de lecho) y variables respuesta (porcentaje retenido y capacidad de biosorción).

Q, mL/min	[Co], mg/L	h, cm	%R	q_e
2	25,0	5,75	22,05	7,03
2	12,5	5,75	23,88	7,28
4	25,0	5,75	38,66	8,67
4	12,5	5,75	43,50	7,94
2	25,0	11,50	25,07	5,77
2	12,5	11,50	36,84	6,87
4	25,0	11,50	56,71	8,31
4	12,5	11,50	51,71	9,53

En primer lugar, se llevó a cabo el ajuste del porcentaje de metal retenido. Los datos experimentales se introdujeron en el ANFIS edit tool, obteniendo las constantes de la Tabla 3-15 y los parámetros de la Tabla 3-16.

Tabla 3-15: Constantes del modelo ANFIS para el ajuste de %R.

a₁	Contantes
a ₁	10,47
a ₂	29,94
a ₃	12,71
a ₄	4,228
a ₅	43,12
a ₆	51,68
a ₇	36,63
a ₈	57,77

Tabla 3-16: Parámetros del modelo ANFIS para el ajuste de %R.

Variable	Nivel	X	L
Caudal	Bajo	1,771	0,5277
Caudal	Alto	3,606	1,467
Concentración	Bajo	12,5	5,312
Concentración	Alto	25,0	5,28
Altura	Bajo	5,573	2,252
Altura	Alto	11,44	2,58

Tras llevar a cabo el ajuste, los valores de %R calculados obtenidos fueron los recogidos en la Tabla 3-17, así como el error relativo cometido en cada caso.

Tabla 3-17: Valores de porcentaje de metal retenido (%R) experimental, calculado y error relativo cometido por el modelo en el cálculo.

%R experimental	%R calculado	Error relativo (%)
22,05	22,0506	0,003
23,88	23,8836	0,015
38,66	38,6616	0,004
43,5	43,4961	0,009
25,07	25,0860	0,064
36,84	36,8910	0,138
56,71	56,7837	0,130
51,71	51,7431	0,064

La bondad de ajuste obtenida en este caso es muy alta, teniendo un el R^2 de 0,999997. El mismo procedimiento se llevó a cabo para el ajuste de la capacidad de biosorción (q_e). Las constantes del modelo se presentan en la Tabla 3-18 y los parámetros en la Tabla 3-19.

Tabla 3-18: Constantes del modelo ANFIS para el ajuste de %R.

a_i	Contantes
a ₁	7,124
a ₂	5,74
a ₃	6,402
a ₄	4,522
a ₅	7,785
a ₆	9,736
a ₇	8,758
a ₈	8,207

Tabla 3-19: Parámetros del modelo ANFIS para el ajuste de %R.

Variable	Nivel	x	L
Caudal	Bajo	1,89	0,6235
Caudal	Alto	3,74	1,305
Concentración	Bajo	12,51	5,322
Concentración	Alto	25,0	5,29
Altura	Bajo	5,749	2,439
Altura	Alto	11,51	2,425

Tras llevar a cabo el ajuste, los valores de q_e calculados obtenidos fueron los recogidos en la Tabla 3-20, así como el error relativo cometido en cada caso.

Tabla 3-20: Valores de capacidad de biosorción (q_e) experimental, calculado y error relativo cometido por el modelo en el cálculo.

q_e experimental	q_e calculado	Error relativo (%)
7,03	7,0293	0,010
7,28	7,2797	0,004
8,67	8,6695	0,006
7,94	7,9396	0,005
5,77	5,7690	0,017
6,87	6,8685	0,022
8,31	8,3100	0,000
9,53	9,5296	0,004

La bondad de ajuste obtenida en este caso es muy alta, teniendo un el R^2 de 0,999999.

Se puede concluir de acuerdo con los valores de R^2 obtenidos que el modelo reproduce muy bien los datos experimentales obtenidos.

Para visualizar cuáles son las condiciones de operación más favorables para el proceso de biosorción se han representado gráficos de superficie en los que se observan con claridad cuales son los puntos máximos. Los gráficos obtenidos para el porcentaje retenido son los recogidos en la Figura 3-17.

3. PREPARACIÓN Y USO DEL RESIDUO EN LA ELIMINACIÓN DE COBALTO DE EFLUENTES ACUOSOS

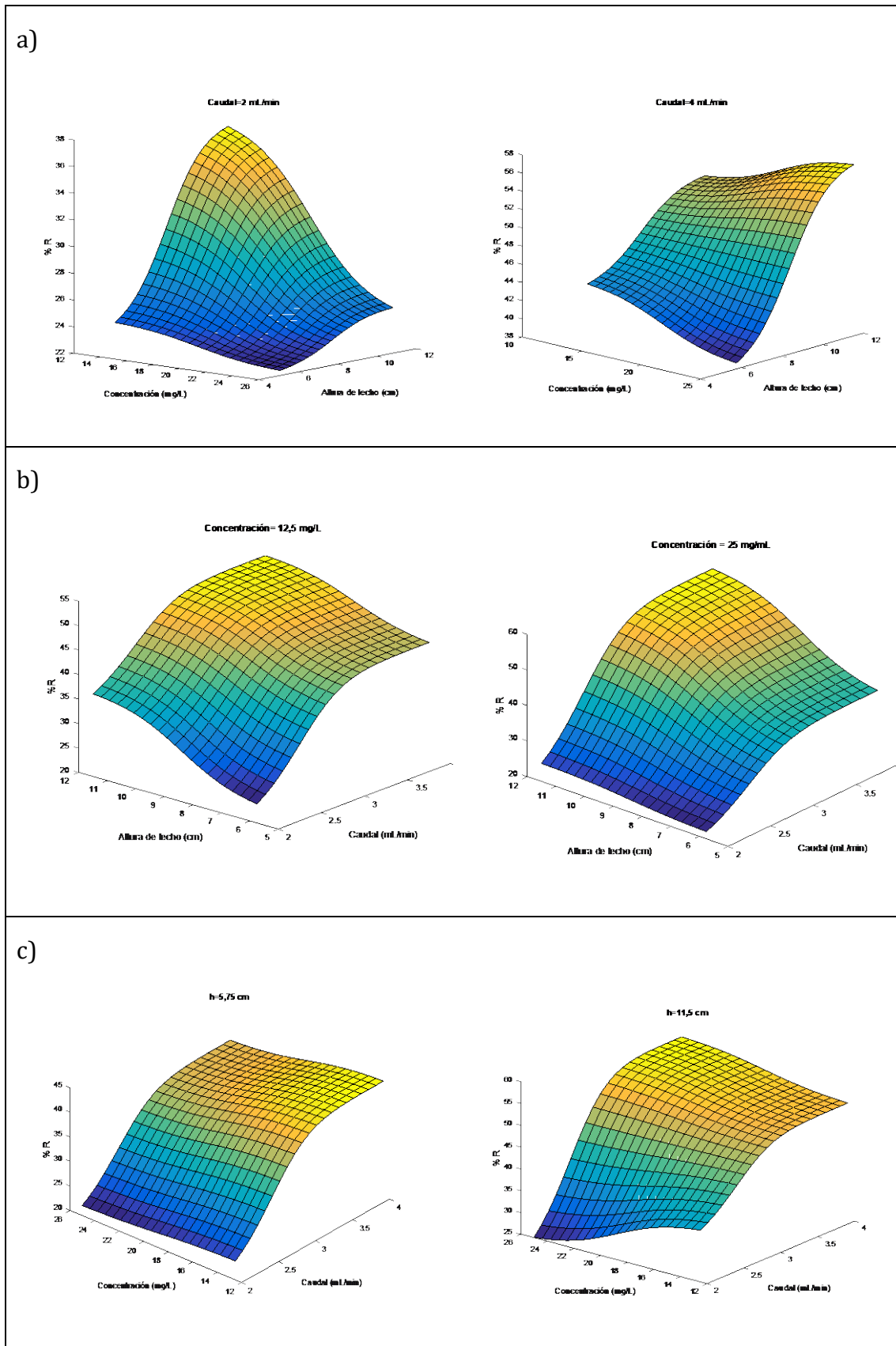


Figura 3-17: Gráficos de superficie de %R: (a) Concentración frente a altura de lecho fijando el caudal (b) Caudal frente a altura de lecho fijando la concentración (c) Concentración frente a caudal fijando la altura de lecho.

Las curvas anteriores tienen la ventaja de que permiten predecir la retención de metal observando los gráficos. Al analizarlos, se observa que la variable que tiene más efecto sobre el porcentaje de metal adsorbido es el caudal. Las condiciones de operación más favorables para maximizar el porcentaje de metal retenido son 4 mL/min de caudal, 25 mg/L de concentración y 11,5 cm de altura de lecho. Estos resultados ya se habían puesto de manifiesto en el estudio realizado anteriormente de la influencia de cada uno de los parámetros operacionales de forma individual.

Por otra parte, se llevaron a cabo los mismos gráficos utilizando como variable respuesta la capacidad de biosorción del material para el cobalto. Los resultados se muestran en la Figura 3-18.

3. PREPARACIÓN Y USO DEL RESIDUO EN LA ELIMINACIÓN DE COBALTO DE EFLUENTES ACUOSOS

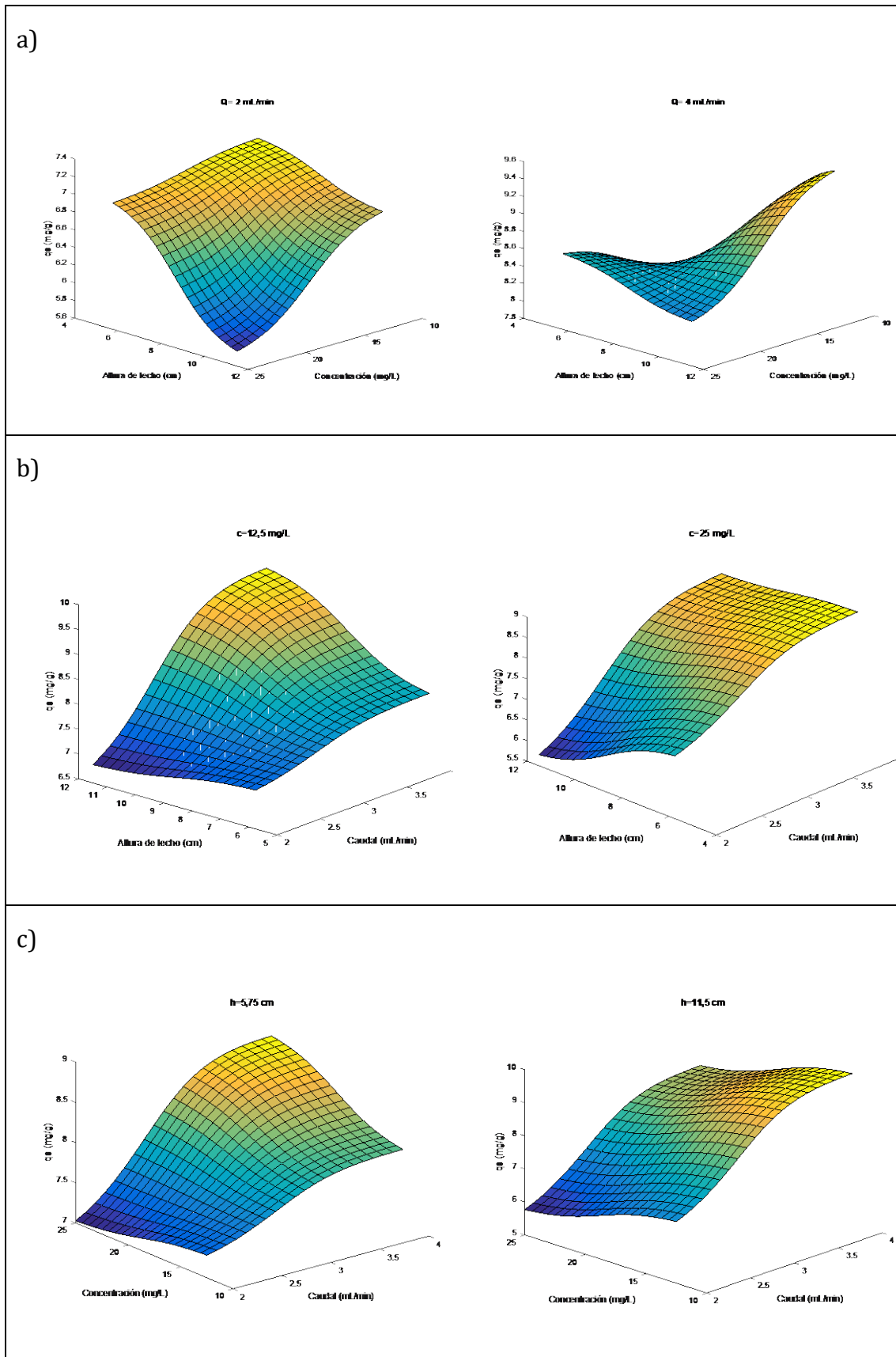


Figura 3-18: Gráficos de superficie de q_e : (a) Concentración frente a altura de lecho fijando el caudal (b) Caudal frente a altura de lecho fijando la concentración (c) Concentración frente a caudal fijando la altura de lecho.

Las condiciones de operación más favorables en lo que respecta a la capacidad biosorbente del material son el caudal de 4 mL/min, la concentración de 12,5 mg/L y la altura de lecho de 11,5 cm. De nuevo, la variable que más influye sobre la capacidad biosorbente es el caudal. Se puede observar que la forma de la superficie cambia por completo cuando se cambia el caudal de 2 a 4 mL/min.

3.3.5. Estudio de la descomposición térmica del material impregnado con cobalto

Durante el proceso de biosorción se produce una retención del cobalto por parte del material biomásico. Una de las posibilidades de valorización del material residual tras su uso para retirar metales de las aguas es su empleo para generación de energía. Por ello, es importante conocer el efecto que tiene la adsorción de este metal en la descomposición térmica del material. Para ello, se llevaron a cabo experimentos de termogravimetría con los distintos materiales. Se analizó la descomposición térmica del material nativo y también del lavado con agua destilada durante dos horas bajo agitación en las mismas condiciones que la biosorción que sirva de contraste respecto al material impregnado de Co. Se llevó a cabo este experimento para poder conocer cuál era el efecto de la presencia de metal sin que se confunda con el efecto de otros factores. Por otro lado, se estudió también la descomposición térmica de los materiales resultantes después de realizar el proceso de adsorción a distintas concentraciones iniciales de cobalto. Las curvas termogravimétricas de los distintos materiales se representan en la Figura 3-19.

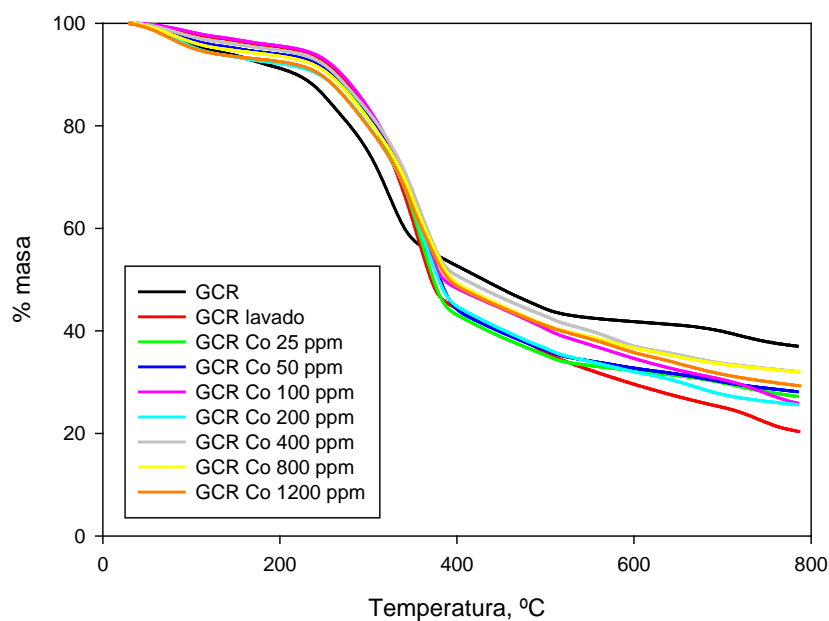


Figura 3-19: Curvas termogravimétricas del GCR, GCR lavado y del GCR impregnado con cobalto a distintas concentraciones.

La representación de la derivada de la curva termogravimétrica es interesante porque permite la visualización de la temperatura a la que descompone cada uno de los compuestos mayoritarios de una manera más clara. La Figura 3-20 representa la derivada de la curva termogravimétrica de cada uno de los materiales estudiados.

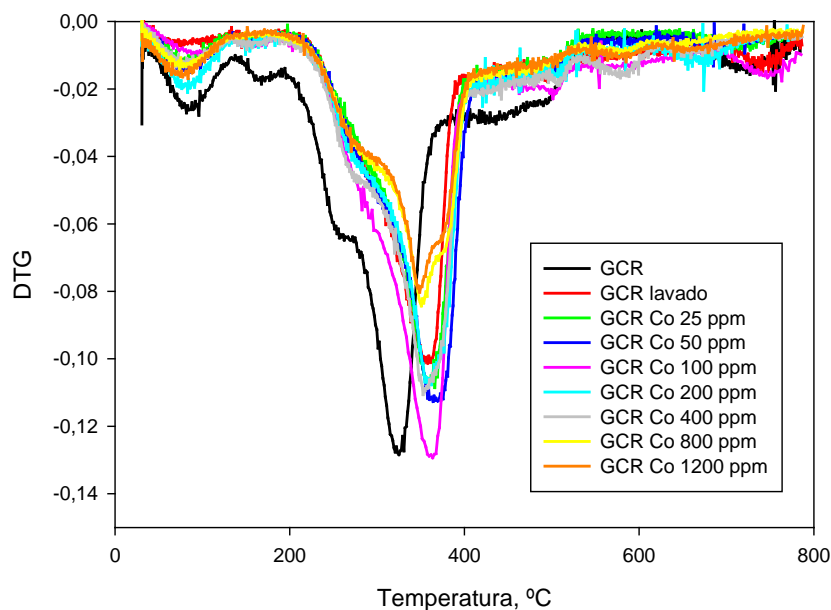


Figura 3-20: Derivada de las curvas termogravimétricas del GCR, GCR lavado y del GCR impregnado con cobalto a distintas concentraciones.

El material que presenta una fracción de residuo sólido final mayor después de la descomposición térmica es el GCR nativo. Por otra parte, el material que deja menor residuo al final de la descomposición térmica es el GCR lavado. Esto se debe, a que el proceso de lavado sirve para eliminar elementos inorgánicos, como ya se comprobó en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral. Con respecto al material impregnado de Co, su contenido en residuo sólido final es inferior al del material nativo, lo que está justificado por el propio proceso de adsorción de cobalto que es similar al efecto observado con el proceso de lavado. No obstante, se observa que cuanto mayor es la concentración inicial de cobalto utilizada en la adsorción, más residuo sólido queda tras el proceso de descomposición térmica. Esto sugiere que el cobalto que ha sido retenido por el material, queda formando parte de las cenizas.

Por otra parte, la descomposición del GCR nativo se da a una menor temperatura que para el resto de muestras indicando que el cobalto tiene un efecto estabilizante, retardando el inicio de la descomposición térmica del material. Además, se observa también que cuanto mayor es la concentración de cobalto, el pico que se da a unos 350 °C decrece su intensidad en la DTG, indicando una pérdida de masa a menor velocidad en ese rango de temperatura.

Finalmente, se observa que cuando las concentraciones de cobalto son altas, no se produce descomposición a 750-800 °C, lo que quiere decir que quizá el cobalto impide la volatilización de algunos compuestos inorgánicos.

Para completar este estudio de comportamiento del material impregnado de cobalto, se realizaron los espectros de infrarrojos con el fin de conocer los grupos responsables de la retención del metal. La Figura 3-21 muestra el espectro infrarrojo del material lavado y el impregnado con cobalto a dos concentraciones, 25 y 400 mg/L. Se tomaron dos concentraciones bastante diferentes con el fin de observar las diferencias con mayor claridad.

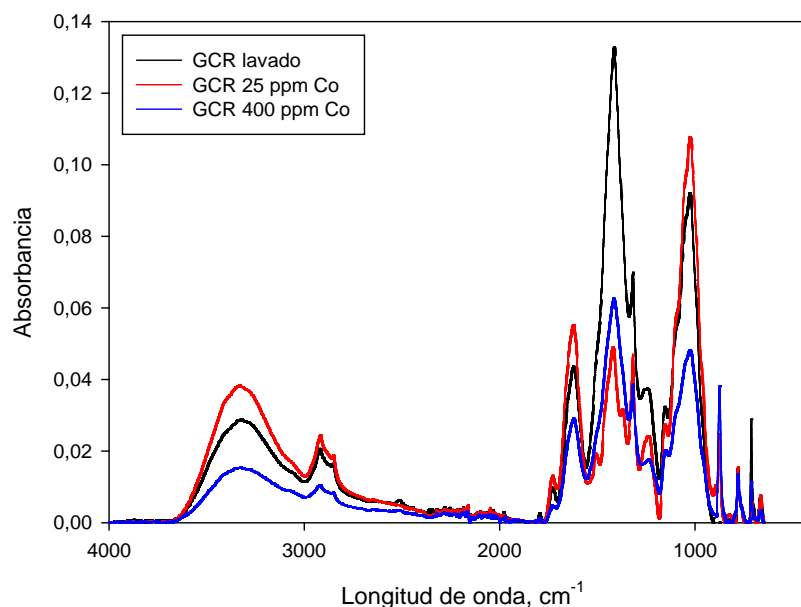


Figura 3-21: Espectro infrarrojo del material GCR lavado y el material impregnado con cobalto a distintas concentraciones.

De manera general, se observa una disminución en la absorbancia cuanto mayor es la concentración de cobalto. Los picos situados a longitudes de onda inferiores a 1000 cm^{-1} prácticamente no se ven afectados por la retención de cobalto sobre el material. Estas vibraciones corresponden a los grupos C-H en anillos aromáticos (Zhao et al., 2016) y a los grupos C-H en celulosa, hemicelulosa y lignina (Traoré et al., 2015).

Los cambios más notables se observan en el intervalo entre las longitudes de onda 1000 y 1600 cm^{-1} , siendo las modificaciones en el espectro más acusadas para el material impregnado a la concentración de 400 mg/L . Por tanto, podría afirmarse que los grupos que vibran en esas longitudes de onda están implicados en la retención del cobalto. Dichos grupos son: C=O en lignina (1600 cm^{-1}), deformación del enlace C-H en grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ y en el grupo metoxi ($\text{O}-\text{CH}_3$) de la estructura de la lignina (1400 cm^{-1}), vibración del grupo C-H en carbohidratos y anillos syringyl y guaiacyl (1300 cm^{-1}) (Zheng et al., 2015) y grupos C-O en celulosa y lignina (1000 cm^{-1}) (Traoré et al., 2015).

Los picos comprendidos entre 3300 y 2900 cm^{-1} (correspondientes a grupos -OH y enlaces C-H en alifáticos asimétricos (Zhao et al., 2016)) no sufrieron cambios muy significativos cuando el material fue impregnado con una concentración de 25 mg/L

de cobalto. Sin embargo, su vibración disminuyó notablemente al impregnarlo con 400 mg/L, indicando que estos grupos son responsables en gran medida de la retención del cobalto.

3.4. Conclusiones

En este capítulo de la Tesis Doctoral se ha estudiado una alternativa para la valorización del residuo biomásico procedente de la agricultura intensiva: su empleo como material biosorbente de cobalto de aguas contaminadas. Por otra parte, se ha investigado la posibilidad de realizar un tratamiento térmico de pirólisis al material para mejorar su capacidad como biosorbente.

En primer lugar, se llevó a cabo la caracterización del material nativo y pirolizado a distintas temperaturas. Se observaron diferencias en todos los análisis llevados a cabo. En el análisis elemental, se observó que el tratamiento térmico disminuía en gran medida las cantidades de oxígeno e hidrógeno presentes en la muestra. El contenido en carbono también se vio ligeramente disminuido. Por otra parte, el análisis infrarrojo mostró un incremento en el contenido en carbono fijo, así como una disminución en el contenido en volátiles. Además, a partir del análisis infrarrojo se pudo concluir que las fracciones más afectadas por el tratamiento térmico fueron la hemicelulosa, seguida por la celulosa. La fracción menos afectada fue la lignina, que tan solo se empieza a degradar a las temperaturas más altas de tratamiento.

El área superficial del material se vio también modificada por el tratamiento térmico, obteniéndose un máximo de superficie a la temperatura de tratamiento de 450 °C (dicho material tiene un área BET de 9,1 m²/g con respecto a los 6,2 m²/g del material nativo).

De acuerdo con las curvas de equilibrio, el material que presenta una mayor capacidad de biosorción fue el tratado térmicamente a 450 °C, ya que el valor obtenido por el ajuste para dicho material de q_m fue 30,98 mg/g frente a los 13,58 mg/g que se obtuvieron para el material nativo. La capacidad biosorbente se vio prácticamente duplicada tras el tratamiento térmico.

Por otra parte, se estudiaron las mejores condiciones para trabajar con el material nativo en continuo. Se estudió para ello el efecto de tres variables de operación: el caudal, la concentración inicial y la altura de lecho. Se determinó que la variable que

más afecta al proceso de biosorción es el caudal. Los datos se ajustaron mediante el modelo ANFIS obteniendo una gran bondad de ajuste. Las mejores condiciones de operación para maximizar el porcentaje de metal retenido fueron 4 mL/min de caudal, 25 mg/L de concentración inicial y 11,5 cm de altura de lecho. Para maximizar la capacidad biosorbente las condiciones serían las mismas excepto la concentración, que tendría un valor de 12,5 mg/L.

Adicionalmente, se estudió la descomposición térmica del material nativo e impregnado con distintas concentraciones de cobalto. Se obtuvo que cuanto mayor es la concentración en cobalto de la disolución, más residuo queda tras el proceso de descomposición térmica. Esto quiere decir que el cobalto es retenido sobre el material y queda formando parte de las cenizas. Además, la descomposición del GCR nativo se da a una menor temperatura que para el resto de muestras indicando que el cobalto tiene un efecto estabilizante, retardando el inicio de la descomposición térmica del material.

Se llevó a cabo también es estudio del efecto de la impregnación con cobalto mediante el espectro infrarrojo del material con el fin de conocer los grupos responsables de la retención del metal. Según las diferencias observadas, los grupos implicados en la retención del cobalto son: C=O en lignina, deformación del enlace C-H en grupos -CH₃ y -CH₂- y en el grupo metoxi (O-CH₃) de la estructura de la lignina, vibración del grupo C-H en carbohidratos y anillos syringyl y guaiacyl, grupos C-O en celulosa y lignina, grupos -OH y enlaces C-H en alifáticos asimétricos.

Finalmente, se estudió el efecto de distintos tratamientos químicos sobre la capacidad de retención del material. Se concluyó que el mejor tratamiento de los probados fue el M5 (tratamiento con ácido cítrico, seguido por un lavado con agua destilada). Se escogió éste como mejor tratamiento ya que, además de ofrecer buenos resultados, el método de preparación del material es el más sencillo y económico y no requiere de aplicación de temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

Abdelhadi, S.O., C.G. Dosoretz, G. Rytwo, Y. Gerchman, H. Azaizeh Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. *Bioresource Technology*, 244 (2017), 759-767.

Abdi, O., Kazemi, M., 2015. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (5), 1386-1399.

Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Zhang, J., Liang, S., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y., 2017. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresource Technology*, 229, 78-87.

Ataei-Germi, T., Nematollahzadeh, A., 2016. Bimodal porous silica microspheres decorated with polydopamine nano-particles for the adsorption of methylene blue in fixed-bed columns. *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 172-182.

ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades), 2004. Resumen de salud Pública: Cobalto.

Ba, S., Alagui, A., Hajjaji, M., 2018. Retention and release of hexavalent and trivalent chromium by chitosan, olive stone activated carbon, and their blend. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 19585-19604.

Bhatnagar A., Minocha A.K., Sillanpaa M., 2010. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 48, 181-186.

Bingöl, D., Inal, M., Çetintaş, S., 2013. Evaluation of copper biosorption onto date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds with MLR and ANFIS models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 4429-4435.

Calero, M., Iáñez-Rodríguez, I., Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., 2018. Neural fuzzy modelization of copper removal from wáter by biosorption in fixed-bed columns using olive stone a pinion shell. *Bioresource Technology*, 252, 100-109.

Cárdenas, J.F., Rodríguez, A.S., Vargas, J.M., Martínez, V.M., Acosta, I., Michel, C., Gallegos, F., Escalera, M.E., Muñoz, A., 2019. Bioremoval of Cobalt(II) from Aqueous Solution by Three Different and Resistant Fungal Biomasses. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2019, 1-9.

Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X., Fu, K., 2012. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, 113, 114-120.

da Silva, D.C.C., Pietrobelli, J.M.T.D.A, 2019. Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2), 103008.

Davis, T.A., Volesky, B y Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37 (18), 4311-4330.

El-Sheikh, A.H., Abu Hilal, M.M., Sweileh, J.A., 2011. Bio-separation, speciation and determination of chromium in water using partially pyrolyzed olive pomace sorbent. *Bioresource Technology*, 102, 5749-5756.

Farnane, M., Tounsadi, H., Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Elhalil, A., Saqrane, S., Abdennouri, M., Qourzal, S., Barka, N., 2017. Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimization. *Ecological Engineering*, 101, 9-20.

Fawzy, M., Nasr, M., Adel, S., Nagy, H., Helmi, S., 2016a. Environmental approach and artificial intelligence for Ni (II) and Cd (II) biosorption from aqueous solution using *Typha domingensis* biomass. *Ecological Engineering*, 95, 743-752.

Fawzy, M., Nasr, M., Helmi, S., Nagy, H., 2016b. Experimental and theoretical approaches for Cd (II) biosorption from aqueous solution using *Oryza sativa* biomass. *International Journal of Phytoremediation*, 18 (11), 1096-1103.

Feng, D., Bai, B., Wang, H., Suo, Y., 2015. Thermo-chemical modification to produce citric acid-yeast superabsorbent composites for ketoprofen delivery. *RSC Advances*, 5, 104756.104768.

Güzel, F., Yakut, H., Topal, G., 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni (II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 1275-1287.

Ho, Y., Ng, J., McKay, G., 2001. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second order kinetics. *Separation Science and Technology*, 36, 241–261.

Hossain, M.A., Ngo, N.N., Guo, W.S., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., 2014. Performance of cabbage and cauliflower wastes for heavy metals removal. *Desalination and Water Treatment*, 52, 844-860.

Ibrahim, W. M., 2011. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1827–1835.

Jiménez, L., Pérez, A., de la Torre, M.J., Rodríguez, A., Angulo, V., 2008. Ethyleneglycol pulp from tagasaste. *Bioresource Technology*, 99, 2170-2176.

Khan Rao, R.A., Khatoon, A., 2017. Aluminate treated *Casuarina equisetifolia* leaves as potential adsorbent for sequestering Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 165, 1280-1295.

King, P., Rakesh, N., Beenalahari, S., Prasanna Kumar, Y., Prasad, V.S.R.K., 2007. Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2), 340-347.

Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien Handlingar*, 24, 1–39.

Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemistry Society*, 40 (9), 1361-1403.

Martín-Lara, M.A., 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Calero, M., Almendros, A.I., Ronda, A., 2016. Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 72–82.

Martín-Lara, M.Á., Iáñez-Rodríguez, I., Blázquez, G., Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., 2017. Kinetics of thermal decomposition of some biomasses in an inert environment. An investigation of the effect of lead loaded by biosorption. *Waste Management*, 70, 101–113.

Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Vico-Pérez, M.A., Calero, M., Blázquez, G., 2019. The role of temperature on slow pyrolysis of olive cake for the production of solid fuels and adsorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 121, 209-220.

Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., Tofan, L., 2017. Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New Biotechnology*, 39, 110-124.

Oliveira, W.E., Franca, A.S., Oliveira, L.S., Rocha, S.D., 2008. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1073–1081.

Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U.S., Sudersanan, M., 2006. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith. *Process Biochemistry*, 41 (3), 609-615.

Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, R., Stegmann, R., Wang, J.Y., Gidarakos E., 2012. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-product. *Journal of Environmental Management*, 96, 35-42

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2009. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 969–977.

Rabanal, M., 2007. Estudio de la biosorción de Co (II) por el alga marina *Macrosystis Pyrifera*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.

Romero-Cano, L.A., García-Rosero, H., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L.A., Carrasco-Marín, F., 2017a. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 162, 195–204.

Romero-Cano, L.A., González-Gutiérrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L.A., Carrasco-Marín, F., 2017b. Grapefruit peels as biosorbent: characterization and use in batch and fixed bed column for Cu (II) uptake from wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92, 1650–1658.

Romero-Cano, L.A., González-Gutiérrez, L.V., Baldenegro-Pérez, L.A., Medina-Montes, M.I., 2016. Preparation of orange peels by instant controlled pressure drop and chemical modification for its use as biosorbent of organic pollutants. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15 (2), 481-491.

Ronda, A., 2016. Preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo en medio acuoso. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Almendros, A.I., Pérez, A., Blázquez, G., 2015. Comparison of two models for the biosorption of Pb (II) using untreated and chemically treated olive stone: experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 45-56.

Saletnik, B., Zagula, G., Grabek-Lejko, D., Kasprzyk, I., Bajcar, M., Czernicka, M., Puchalski, C., 2017. Biosorption of cadmium (II), lead (II) and cobalt (II) from aqueous solution by biochar from cones of larch (*Larix decidua* Mill. Subsp. *Decidua*) and spruce (*Picea abies* L. H. Karst). *Environmental Earth Science*, 76 (16), 574.

Sánchez, F., Araus, K., Domínguez, M.P., San Miguel, G., 2017. Thermochemical Transformation of Residual Avocado Seeds: Torrefaction and Carbonization. *Waste and Biomass Valorization*, 8, 2495-2510

Sheng, L., Zhang, Y., Tang, F., Liu, S., 2018. Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. *Microporous and Mesoporous Materials*, 257, 9-18.

Tofan, L., Teodosiu, C., Paduraru, C., Wenkert, R., 2013. Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: batch and fixed-bed column studies. *Applied Surface Science*, 285 (A), 33-39.

Tounsadi, H., Khalidi, A., Abdennouri, M., Barka, N., 2015. Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. biomasses for the removal of Cd(II) and Co(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 822-830.

Traoré, M., Kaal, J., Martínez Cortizas, A., 2015. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 63-70.

Vafajoo, L., Cheraghi, R., Dabbagh, R., McKay, G., 2018. Removal of cobalt (II) ions from aqueous solutions utilizing the pretreated *2-Hypnea Valentiae* algae: Equilibrium, thermodynamic, and dynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 331, 39-47.

Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., 2005. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, 44 (1), 53-59.

Zhao, Y., Feng, D., Zhang, Y., Huang, Y., Sun, S., 2016. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. *Fuel Processing Technology*, 141, 54-60.

Zheng, A., Jiang, L., Zhao, Z., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., Wang, X., He, F., Li, H., 2015. Impact of Torrefaction on the Chemical Structure and Catalytic Fast Pyrolysis Behavior of Hemicellulose, Lignin, and Cellulose. *Energy & Fuels*, 29, 8027-8034.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

**CAPÍTULO 4:
PRODUCCIÓN DE UN
COMBUSTIBLE LÍQUIDO MEDIANTE
PIRÓLISIS DEL RESIDUO**

ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación:

Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Calero, M. Effect of different pre-treatments and addition of plastic on the properties of bio-oil obtained by pyrolysis of greenhouse crop residue. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Aceptado.

Indicios de Calidad

Factor de Impacto: 3,905.

- Categoría: Analytical Chemistry. Ranking: 16/86 (Q1).
- Categoría: Chemical Engineering. Ranking: 34/138 (Q1).

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis
EFFECT OF DIFFERENT PRE-TREATMENTS AND ADDITION OF PLASTIC ON THE
PROPERTIES OF BIO-OIL OBTAINED BY PYROLYSIS OF GREENHOUSE CROP
RESIDUE
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JAAP_2020_631R2
Article Type:	VSI: Biomass pyrolysis R & A: Research Paper
Section/Category:	Applied - biomass
Keywords:	Pyrolysis; Greenhouse crop residue; bio-oil; plastic waste.
Corresponding Author:	M.A. Martín-Lara University of Granada Granada, Spain
First Author:	I. Iáñez-Rodríguez
Order of Authors:	I. Iáñez-Rodríguez M.A. Martín-Lara G. Blázquez M. Calero

View Letter

Close

Date: Nov 07, 2020
To: "M.A. Martín-Lara" marianml@ugr.es
cc: lam@umt.edu.my
From: "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis" JAAP@elsevier.com
Subject: Decision on submission to Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

Manuscript Number: JAAP_2020_631R2

EFFECT OF DIFFERENT PRE-TREATMENTS AND ADDITION OF PLASTIC ON THE PROPERTIES OF BIO-OIL OBTAINED BY PYROLYSIS OF GREENHOUSE CROP RESIDUE

Dear Dr Martín-Lara,

Thank you for submitting your manuscript to Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

I am pleased to inform you that your manuscript has been accepted for publication.

Your accepted manuscript will now be transferred to our production department. We will create a proof which you will be asked to check, and you will also be asked to complete a number of online forms required for publication. If we need additional information from you during the production process, we will contact you directly.

We appreciate you submitting your manuscript to Journal of Analytical and Applied Pyrolysis and hope you will consider us again for future submissions.

Kind regards,

SU SHIUNG LAM, Guest Editor
 Shurong Wang, Editor

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

4. PRODUCCIÓN DE UN COMBUSTIBLE LÍQUIDO MEDIANTE PIRÓLISIS DEL RESIDUO

4.1. Introducción

La necesidad de reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera ha estimulado el desarrollo de una gran variedad de tecnologías sostenibles que se basan en el empleo de recursos energéticos renovables (Cordella et al., 2013). Particularmente, los estudios de conversión de biomasa han atraído mucha atención por parte de los investigadores (Cordella et al., 2013). El uso de la biomasa puede retardar el agotamiento de los recursos fósiles y además limitar las emisiones que contribuyen al calentamiento global (Chang, 2013).

El tipo de biomasa existente en cada lugar del mundo es muy variable. Concretamente, en el área mediterránea de la península Ibérica se genera un gran volumen de biomasa lignocelulósica procedente del cultivo intensivo en invernaderos.

Existen diferentes alternativas para la valorización de la biomasa. Los procesos termoquímicos incluyen la combustión directa, la pirólisis y la gasificación (Demirbas, 2007). La pirólisis consiste en aplicar temperaturas entre moderadas y altas a la biomasa en ausencia de oxígeno y es uno de los procesos más energéticamente eficientes y de menor coste para la obtención de combustibles líquidos a partir de biomasa (Wright et al., 2010). En la pirólisis se obtienen tres productos: un producto sólido carbonoso (char), un producto gaseoso y un producto líquido (tar, bio-oil, bio-aceite o aceite de pirólisis) (Demirbas y Güllü, 1998). El bio-aceite, producto líquido de la pirólisis de biomasa, por su composición y poder calorífico, presenta la posibilidad de ser aprovechado como combustible líquido o para la obtención de productos químicos de valor añadido. Por su parte, el char, producto sólido carbonoso de la pirólisis, posee propiedades físicas y químicas que permitirían su uso como sólido adsorbente, enmienda de suelos o material catalítico entre otras opciones. Finalmente, el gas generado en la pirólisis, de bajo poder calorífico, podría ser recirculado en el propio proceso aprovechando su energía.

El proceso de pirólisis de biomasa, según las condiciones operacionales del proceso, se puede maximizar para la obtención del producto deseado. Esto es, las proporciones de los productos (char, bio-aceite, gas) dependen de condiciones de operación como son la temperatura, la velocidad de calentamiento, el contacto entre los volátiles y el sólido, los tiempos de residencia y la naturaleza de la biomasa empleada (Bridgwater y Peacocke, 2000; Lu et al., 2009). En el caso de una pirólisis rápida, el producto mayoritario es el aceite de pirólisis o bio-aceite. Por su parte, la pirólisis lenta tiende a producir una mayor cantidad de char (Somrang, 2011).

Para obtener un combustible líquido con elevado rendimiento a partir de la pirólisis de biomasa es necesario aplicar el tratamiento de pirólisis rápida con cortos tiempos de residencia (< 1 s), altas velocidades de calentamiento (10^3 - 10^4 °C/s) y bajas temperaturas (450-550 °C) (Bridgwater y Peacocke, 2000; Huber et al., 2006; Wang et al., 2016a). Muchos investigadores han empleado la pirólisis rápida para obtener un combustible con distintos residuos de la agricultura y residuos sólidos municipales. Por ejemplo, William y Nugranad (2000) estudiaron la pirólisis rápida de la cáscara de arroz, Li et al., (2018) analizaron la pirólisis rápida de bambú y Carlson et al., (2011) llevaron a cabo este mismo proceso empleando serrín de madera.

El bio-aceite es un líquido marrón de carácter inestable que puede considerarse una microemulsión ya que químicamente consiste en una fase continua acuosa que contiene una amplia variedad de compuestos orgánicos de bajo peso molecular y otra fase no continua y no acuosa que contiene compuestos orgánicos insolubles de alto peso molecular (Demirbas, 2007). En cuanto a la variedad de compuestos presentes en el bio-aceite derivado de la pirólisis de biomasa pueden distinguirse ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, fenoles, furanos, guayacoles, siringoles, etc. (Amen-Chen et al., 2001; Zhang et al., 2007).

Los aceites de pirólisis obtenidos a partir de biomasa constituyen una alternativa prometedora para la producción de combustibles aptos para el transporte y la síntesis de químicos con valor añadido. Sin embargo, algunas desventajas hacen que sea difícil su uso directo como combustible para el transporte. Como se ha comentado anteriormente, el biocombustible líquido contiene una gran variedad de compuestos químicos que son compuestos oxigenados inestables, siendo el

contenido total de oxígeno del bio-aceite del 40-50% (Lu et al., 2009). También suele mostrar un alto contenido en agua (entre un 15 y un 30% en masa), dependiendo del tipo de biomasa y del proceso de pirólisis llevado a cabo. Además, los ácidos orgánicos son los que contribuyen en mayor medida a la acidez del biocombustible (pH entre 2-4) que le aporta al bio-aceite propiedades corrosivas, por lo que es necesario emplear contenedores especiales para su almacenamiento (Ren et al., 2017). Por otra parte, si se compara el bio-aceite producido por pirólisis de biomasa con el diésel convencional, se necesitan 3 veces en volumen del primero para obtener el mismo poder calorífico. Por otra parte, el biocombustible es más caro que el diésel en la actualidad, lo que hace complicado extender su uso al mercado (Wang et al., 2016b).

El objetivo de este capítulo de la Tesis Doctoral es llevar a cabo un proceso de pirólisis empleando como materia prima el residuo proveniente de los invernaderos y estudiar la influencia de las condiciones de operación sobre los rendimientos de las fracciones de productos (gas, bio-aceite y char) y las propiedades del producto líquido obtenido.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Materiales

Se empleó para llevar a cabo los distintos ensayos el residuo de cultivo de invernadero (“Greenhouse crop residue”, GCR). Este material provenía principalmente del cultivo del pimiento y está compuesto por dos fracciones (biomasa y plástico). La separación de ambas fracciones se realizó manualmente en el laboratorio. La muestra de biomasa se trituró en un molino de cuchillas de laboratorio (IKA MF-10) y posteriormente se tamizó hasta el tamaño deseado. Una caracterización completa del material ha sido realizada en el Capítulo 1 de la presente Tesis Doctoral (Iáñez-Rodríguez et al., 2017). El plástico fue cortado manualmente en el laboratorio y se identificó que correspondía a polipropileno mediante espectroscopia de infrarrojos (FTIR) (Apartado 1.3.10 de la Tesis Doctoral).

A continuación, en los ensayos de pirólisis (descritos en la sub-sección 4.2.2.) se realizaron con los siguientes materiales:

- GCR: La fracción de biomasa del residuo de cultivo de invernadero sin ningún tratamiento más que la molienda comentada anteriormente.
- GCR-W: La fracción de biomasa del residuo de cultivo de invernadero triturada y lavada a 40 °C durante 1h. Para ello, se siguió el mismo procedimiento utilizado en el capítulo 2 de la presente Tesis Doctoral.
- GCR-Co: La fracción de biomasa del residuo de cultivo de invernadero triturada e impregnada de Co. Para el proceso de impregnación se siguió el procedimiento descrito en el capítulo 3, utilizando una concentración de Co de 100 mg/L.
- Mezclas: Para la realización de las distintas mezclas de biomasa y plástico, se tomaron las cantidades adecuadas de ambas previamente molidas y se mezclaron de forma que la muestra final fuese lo más uniforme posible.

4.2.2. Ensayos de pirólisis

De acuerdo con resultados previos, se han llevado a cabo ensayos de pirólisis a diferentes temperaturas (400 °C, 500 °C y 600 °C), fijando una velocidad de calentamiento de 35 °C/min y un tiempo de residencia de 60 min. Los ensayos se han realizado con GCR nativo (GCR), GCR lavado con agua (GCR-W), GCR saturado de cobalto (con una concentración de 8,5 mg Co/g de sólido, GCR-Co) y mezclas de GCR con distintas proporciones de plástico (10%, 20% y 30%).

Para la realización de los experimentos de pirólisis se ha utilizado un reactor tubular horizontal RD 30/200/11 de Naberthem que cuenta con un tubo de trabajo que al mismo tiempo sirve de soporte para los alambres térmicos. De esta forma, el tubo es parte de la calefacción del horno con la ventaja de que este se calienta a gran velocidad. Los experimentos se han realizado en semi-continuo alimentando 50 gramos del residuo de cultivo de invernadero una vez se ha alcanzado la temperatura de trabajo manteniendo un flujo de gas inerte (nitrógeno) de 100 L/h. Para la recogida de la fracción líquida se ha utilizado un condensador sumergido en un baño de hielo y sal, alcanzando una temperatura de -10 °C. Por otra parte, una vez finalizado el experimento se ha determinado la cantidad de char, pesando la cantidad de sólido en el interior del reactor. Por otra parte, se ha pesado el líquido recogido en el condensador (diferencia de pesada, antes y después del experimento) y se ha analizado de acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.2.3.

4.2.3. Caracterización del aceite de pirólisis

4.2.3.1. *pH, densidad y viscosidad*

El valor del pH ha sido determinado usando un pH-metro digital (HANNA instruments) a temperatura ambiente.

La densidad (ρ) se ha determinado de acuerdo con el principio de Arquímedes, usando un kit de densidad para balanza de precisión Ohaus a temperatura ambiente.

Para la determinación de la viscosidad, se ha utilizado un reómetro Malvern Kinexus usando una placa plana de 20 mm de diámetro y a diferentes temperaturas (5, 10, 15, 20, 25, 30 y 40 °C).

4.2.3.2. *Densidad API*

La densidad API (American Petroleum Institute) es calculada de acuerdo con la norma ASTM D-1298 mediante la siguiente expresión:

$$API = \left(\frac{141.5}{\rho_{aceite}} \right) - 131.5 \quad \text{Ec 4-1}$$

donde, ρ_{aceite} = densidad específica relativa a 15,6 °C (referida a la del agua a la misma temperatura).

4.2.3.3. *Curvas de destilación*

Las curvas de destilación de las muestras de bio-aceite obtenido se han determinado siguiendo el procedimiento indicado en la norma ASTM D86. Los ensayos se han llevado a cabo mediante un equipo de destilación de laboratorio discontinuo que utiliza 100 mL de muestra y donde se van midiendo de forma simultánea la temperatura y el volumen condensado. Los resultados se expresan en forma gráfica, representando la temperatura de ebullición en función del volumen destilado.

4.2.3.4. *Índice de cetano*

El índice de cetano de un combustible líquido viene determinado de acuerdo con la norma ISO 4264:2018 mediante la ecuación 4-2.

$$IC = 45.2 + 0.0892 * T_{10N} + (0.131 + 0.901 * B) * T_{50N} + (0.0523 - 0.42 * B) * T_{90N} + 0.00049 * (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107 * B + 60 * B^2 \quad \text{Ec 4-2}$$

donde:

$$T_{10N} = T_{10} - 215;$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260;$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310;$$

T_{10} es la temperatura a la que se recoge el 10 % (v/v) de destilado, °C

T_{50} es la temperatura a la que se recoge el 50 % (v/v) de destilado, °C

T_{90} es la temperatura a la que se recoge el 90 % (v/v) de destilado, °C

$$B = [\exp(-0.003 * \rho_N) - 1];$$

$$\rho_N = \rho - 850;$$

ρ es la densidad del líquido a 15,6 °C, kg/m³

4.2.3.5. *Temperaturas de ebullición y punto de inflamabilidad*

Las temperaturas de ebullición se han determinado a partir de las curvas de destilación, mediante las siguientes ecuaciones (Stedile et al. 2019).

$$VABP = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5} \text{ Ec 4-3}$$

$$MeABP = VABP + \Delta \text{ Ec 4-4}$$

$$\ln \Delta = -0,94402 - 0,00865(VABP - 32)^{0,6667} + \left(2,99791 \left(\frac{T_{90} - T_{10}}{90 - 10}\right)\right)^{0,333} \text{ Ec 4-5}$$

donde MeAPB es la temperatura media de ebullición, VABP es la temperatura de ebullición media volumétrica y T es la temperatura a la que se recoge el porcentaje de destilado indicado en el subíndice.

Igualmente, a partir de los valores de temperatura de ebullición obtenidos de las curvas de destilación, se ha determinado el punto de inflamación de las muestras, mediante la siguiente ecuación (Hristova y Tchaoushev 2006):

$$T_f = -54.5377 + 0.5883T_b + 0.00022T_b^2 \text{ Ec 4-6}$$

Donde T_b y T_f son las temperaturas de ebullición y de inflamación en °C.

4.2.3.6. *Análisis elemental y contenido en agua*

El análisis elemental de la muestra líquida se ha determinado mediante un ensayo de combustión, usando un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS. El contenido en agua se ha cuantificado mediante la valoración de Karl-Fischer de acuerdo a la norma ASTM E203-96.

4.2.3.7. *Contenido de cenizas*

El contenido de cenizas se determinó siguiendo la norma ASTM D482 (método estándar para determinar la cantidad de ceniza en productos derivados del petróleo). La muestra líquida fue introducida en un crisol de porcelana de unos 50 ml de capacidad y se calentó hasta 775 °C en un horno mufla hasta la reducción total a cenizas.

4.2.3.8. *Poder calorífico*

El poder calorífico del líquido de pirólisis fue determinado de acuerdo a la norma ASTM D4809 (método estándar para la determinación del calor de combustión de hidrocarburos combustibles líquidos mediante el uso de bomba calorimétrica Phywe LEC-02).

4.2.3.9. *Análisis termogravimétrico*

El análisis termogravimétrico es llevado a cabo en una termobalanza TGA-DSC 6000 de Perkin-Elmer. Las condiciones usadas han sido las siguientes: rango de temperatura de 25 °C a 850 °C, velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min y un flujo de nitrógeno de 20 ml/min.

4.2.3.10. *Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)*

Para determinar los principales grupos funcionales presentes en las muestras de bio-aceite, se han obtenido los espectros FTIR, entre 4000 and 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum-65. Este método es adecuado para la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, aunque no es apropiado para determinaciones cuantitativas.

4.2.3.11. *Cromatografía acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)*

Las muestras de bio-aceite se han caracterizado mediante cromatografía acoplada a espectrometría de masas. Los análisis se han realizado en un equipo Agilent (USA) acoplado con un espectrómetro de masas modelo Quattro microGC de Waters (USA).

El inyector y la línea de transferencia son mantenidos a 250 °C. El gas portador es helio con un flujo constante de 1ml/min. Se ha utilizado una columna capilar Phenomenex (USA), (30 m x 0.25 mm, ID x 0.25 µm film). La identificación de los compuestos se ha realizado usando la librería del National Institute of Standards and Technology (NIST).

4.3. Resultados y Discusión

4.3.1. Ensayos de pirólisis

En primer lugar, se realizaron ensayos de pirólisis variando las condiciones de operación con el GCR nativo y utilizando dos tamaños de partícula, 0,500-1,00 mm y <0,500 mm. Los resultados se muestran en la Tabla 4-1:

Tabla 4-1: Porcentaje de bio-aceite y residuo carbonoso (char) obtenidos tras los ensayos de pirólisis en distintas condiciones de operación empleando distintos tamaños de partícula.

Tamaño, mm	T, °C	Velocidad, °C/min	t, min	Bio-aceite, %	Char, %	Gases, %
<0,500	400	35	60	19,87	55,38	24,75
	500	35	60	22,45	50,67	26,88
	600	35	60	27,06	46,78	26,16
0,500-1,00	400	35	60	33,04	38,56	28,40
	500	35	60	31,93	33,71	34,36
	600	35	60	32,08	29,44	38,48

Se observa que el tamaño de partícula afecta a la proporción de bio-aceite y char obtenida tras el proceso de pirólisis. Para el tamaño de partícula <0,500 mm cuanto mayor es la temperatura de tratamiento aumenta ligeramente el rendimiento en

bio-aceite obtenido. Sin embargo, para el tamaño de partícula comprendido entre 0,500 y 1,00 mm, el porcentaje en bio-aceite obtenido permanece prácticamente invariable conforme cambia la temperatura de tratamiento. El porcentaje en residuo carbonoso obtenido si disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento para ambos tamaños de partícula. Esto puede deberse a que, al aumentar la temperatura, se puede producir la pérdida de algunos componentes que a menor temperatura quedan formando parte del char. Esto también estaría relacionado con el aumento de la fracción gaseosa que se observa al aumentar la temperatura.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó el tamaño 0,500-1,00 mm para el resto de los ensayos, ya que se obtuvieron cantidades de bio-aceite mayores, lo que es positivo si se tiene en cuenta que en este trabajo el objetivo final era obtener un combustible líquido.

A continuación, se realizaron experimentos de pirólisis en las mismas condiciones anteriores, con GCR lavado (GCR-W), GCR saturado de cobalto (GCR-Co) y mezclas de GCR y polipropileno. Los resultados se muestran en la Tabla 4-2:

Tabla 4-2: Porcentaje de bio-aceite y residuo carbonoso (char) obtenidos tras los ensayos de pirólisis en distintas condiciones de operación empleando GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno.

Muestra	T, °C	Velocidad, °C/min	t, min	Bio-aceite, %	Char, %	Gases, %
GCR-W	400	35	60	25,85	42,37	31,78
	500	35	60	30,14	39,14	30,72
	600	35	60	30,85	32,98	36,17
GCR-Co	400	35	60	32,47	40,87	26,66
	500	35	60	31,75	32,83	35,42
	600	35	60	30,99	30,26	38,75
90%GCR/10%PP	400	35	60	35,97	33,13	30,90
	500	35	60	35,60	30,77	33,63
	600	35	60	35,20	27,60	37,20

Muestra	T, °C	Velocidad, °C/min	t, min	Bio-aceite, %	Char, %	Gases, %
80% GCR/20%PP	400	35	60	35,27	31,47	33,26
	500	35	60	37,20	28,10	34,70
	600	35	60	39,80	25,47	34,73
70% GCR/30%PP	400	35	60	35,97	30,67	33,36
	500	35	60	39,87	26,01	34,12
	600	35	60	41,60	21,87	36,53

En la muestra impregnada con cobalto disminuye ligeramente el porcentaje de bio-aceite obtenido conforme aumenta la temperatura. Además, el porcentaje de char disminuye de forma clara al aumentar la temperatura, especialmente al pasar de 400 a 500 °C, prácticamente con todas las muestras. Si se comparan los resultados del GCR-Co con los del GCR nativo, no se observan diferencias notables en base a rendimiento en bio-aceite por la presencia del cobalto en el material nativo. Tampoco se observan diferencias importantes entre el material lavado y el nativo.

Por otra parte, se observa que cuanto mayor es la proporción de plástico presente en la muestra, mayor es la cantidad de bio-aceite que se genera y menor es la cantidad de char. El efecto de la temperatura es más notable cuanto mayor es la cantidad de polipropileno que hay en la muestra. Por tanto, el efecto de la mezcla es positivo desde el punto de vista de la maximización de la producción del biocombustible obtenido.

No obstante, hay que realizar un estudio detallado sobre la caracterización físico-química del bio-aceite obtenido para poder comparar mejor las distintas muestras ensayadas debido a que las diferencias encontradas en cuanto a rendimiento en bio-aceite no son demasiado significativas.

4.3.2. Caracterización del aceite de pirólisis

A continuación, se realizó una completa caracterización físico-química del producto líquido obtenido en cada uno de los ensayos.

4.3.2.1. *pH, densidad y viscosidad*

En la Tabla 4-3 se muestran los datos de pH, densidad y viscosidad del líquido de pirólisis obtenido en los distintos ensayos realizados.

Tabla 4-3: pH, densidad y viscosidad de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Material	pH	Densidad, g/cm³	Viscosidad cinemática (20 °C), mm²/s	Viscosidad cinemática (40 °C), mm²/s
GCR	4,0	0,978	6,63	1,89
GCR-W	2,9	1,008	5,99	5,74
GCR-Co	2,0	1,035	5,51	3,87
90% GCR/10%PP	4,0	0,834	7,18	5,29
80%GCR/20%PP	4,5	0,825	6,59	4,57
70%GCR/30%PP	4,5	0,810	6,54	4,55

El lavado previo del material y la presencia de cobalto aumenta la densidad del bio-aceite obtenido, obteniéndose valores superiores a 1 g/cm³. Esto podría estar relacionado con la variación en la composición química del material debido al proceso de lavado o impregnación. Mante y Agblevorb (2014), estudiaron el efecto de la composición química de bio-aceites obtenidos mediante pirólisis catalítica de distintos tipos de biomasa (madera de álamo, madera de pino, corteza de pino, rastrojo de maíz, pasto y virutas de madera), encontrando que el levoglucosano y los compuestos fenólicos aumentan la densidad del bio-aceite. Por tanto, una mayor proporción de estos compuestos en el material, podría justificar el aumento de densidad.

Sin embargo, la mezcla del material nativo con polipropileno produce una disminución de la densidad, que es mayor cuanto más alta es la proporción de plástico. Esto está relacionado con la menor densidad que parece tener el bio-aceite obtenido a partir de polipropileno. Quesada et al. (2020) obtienen un valor de densidad para bio-aceite procedente de pirólisis de polipropileno de $0,787 \text{ g/cm}^3$ y Owusu et al. (2018) obtienen un valor de $0,786 \text{ g/cm}^3$. Esta menor densidad justificaría la bajada que se produce en la densidad del bio-aceite cuando se utilizan mezclas GCR-PP.

Con respecto al pH, aunque todas las muestras de bio-aceite tienen un valor bajo, aumenta ligeramente en las muestras que incluyen PP. Cabe destacar el pH marcadamente ácido en el material nativo impregnado de cobalto. En general, los bio-aceites obtenidos a partir de pirólisis de biomasa, suelen tener un pH bajo, similar al obtenido en este trabajo (Kawale y Kishore, 2019; Shah et al., 2019; Gupta et al., 2019).

Con respecto a la viscosidad, en la Figura 4-1 se muestra la variación de la viscosidad dinámica de las muestras con la temperatura y en la Tabla 4-3 se ha incluido el dato correspondiente a la viscosidad cinemática a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ que se ha determinado a partir de la viscosidad dinámica y la densidad.

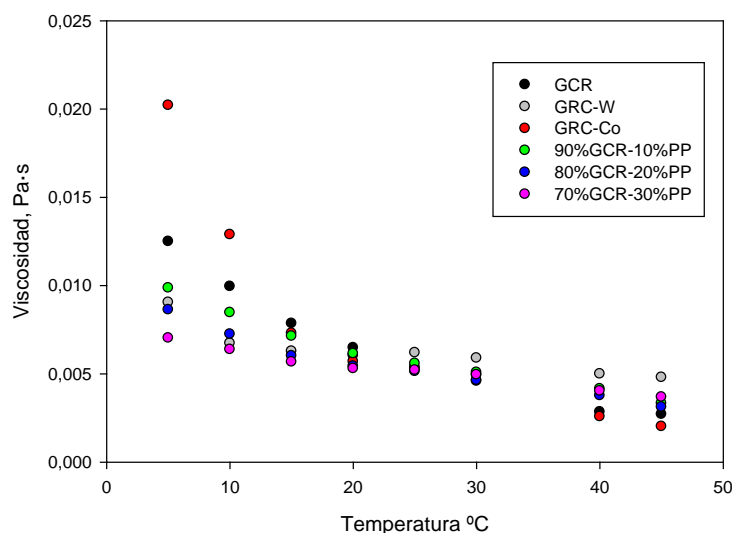


Figura 4-1: Variación de la viscosidad dinámica con la temperatura de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

En la figura se observa que los bio-aceites obtenidos de las distintas muestras pirolizadas tienen un comportamiento diferente. A temperaturas comprendidas entre 20 y 30 °C, prácticamente todas las muestras tienen la misma viscosidad. Sin embargo, al disminuir la temperatura el material nativo tiene una viscosidad algo más elevada que la que tienen las mezclas con plástico. Además, se observa que al aumentar la proporción de PP añadido a la biomasa, disminuye la viscosidad, lo que se puede explicar por la menor viscosidad que suele presentar el bio-aceite obtenido a partir de pirólisis de polipropileno (Kalargaris et al. 2018; Quesada et al., 2020). Al aumentar la temperatura por encima de 30 °C, la viscosidad del material nativo está por debajo de la obtenida para las mezclas con plástico, siendo casi la misma para todas las mezclas usadas. El material nativo impregnado de cobalto tiene un comportamiento completamente diferente en cuanto a la viscosidad con la temperatura, siendo más alta especialmente a bajas temperaturas.

Con respecto a la viscosidad cinemática calculada a 20 °C (Tabla 4-3), se observa que las mezclas de biomasa y plástico tienen una viscosidad similar a la del material nativo. Sin embargo, tanto el material lavado como el material impregnado de Co, presentan una viscosidad cinemática del bio-aceite obtenido inferior a la del resto de materiales. Esto puede indicar que la eliminación de determinados compuestos solubles presentes en el material durante el proceso de lavado o de impregnación de Co, así como, la propia presencia del metal, podrían contribuir a modificar las propiedades del bio-aceite obtenido, lo que se podrá corroborar con la determinación del resto de propiedades. Yousef et al. (2019), estudian la pirólisis de residuos textiles que contenían metales pesados procedentes de los tintes sin tratar y tratados mediante lixiviación para eliminar los metales pesados. Estos autores encontraron diferencias en la composición de los productos obtenidos, indicando que, las principales razones, fueron la eliminación de compuestos orgánicos ricos en energía durante el proceso de lixiviación, cambios estructurales en las fibras textiles después del proceso de lixiviación y eliminación de los metales que pueden actuar como catalizadores durante la pirólisis, aumentando el rendimiento del bio-aceite, el valor calorífico, disminuyendo la viscosidad y aumentando la estabilidad.

A 40 °C, los valores de viscosidad cambian de sentido debido a la importante disminución que se produce en la viscosidad del bio-aceite obtenido a partir del

material nativo, que disminuye de 6,63 a 1,89 mm²/s cuando la temperatura aumenta de 20 a 40 °C.

No obstante, los resultados obtenidos están dentro del rango de los encontrados por otros autores. Mante y Agblevorb (2014), en su estudio de la pirólisis catalítica de distintos tipos de biomasa, encuentran valores de viscosidad cinemática por debajo de 100 mm²/s, siendo el valor más alto de 90,9 cuando utilizan corteza de pino y el más bajo de 15,3 utilizado enebro. Chukwuneke et al., (2019) encuentran un valor de viscosidad cinemática de 4,6 mm²/s para un bio-aceite obtenido a partir de madera de *Swietenia macropylla*.

Para comprender mejor las características reológicas del bio-aceite producido, se ha realizado un análisis del comportamiento de la viscosidad con una velocidad de cizalla variable. Los datos de viscosidad para cada bio-aceite se han representado en función de la velocidad de cizalla a las temperaturas de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 °C. Los resultados se muestran en la Figura 4-2.

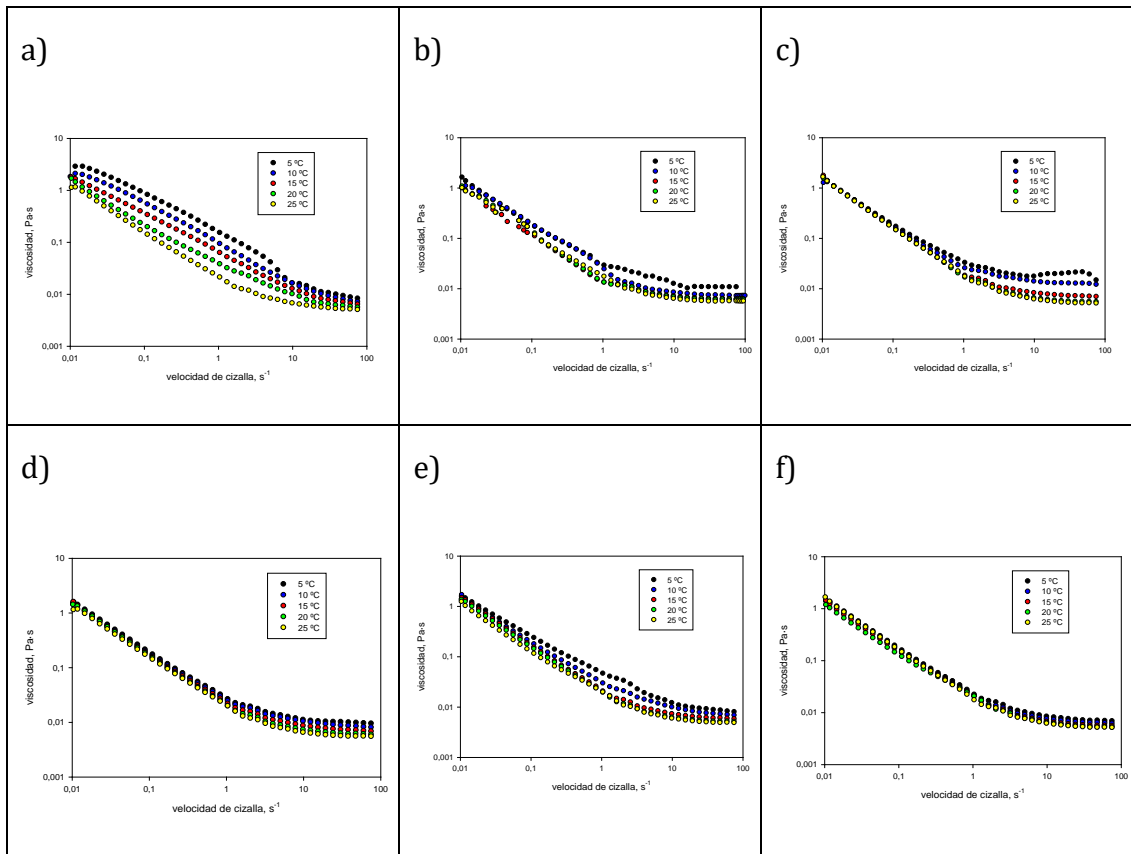


Figura 4-2: Variación de la viscosidad dinámica del bio-aceite con la velocidad de cizalla para distintas temperaturas: a) GCR, b) GCR-W, c) GCR-Co, d) 90%GCR-10%PP, e) 80%GCR-20%PP, f) 70%GCR-30%PP.

Se observa que, en general, el bio-aceite obtenido tiene un comportamiento similar para todas las muestras y con las cinco temperaturas ensayadas. Esto es, el fluido se comporta como No-Newtoniano a velocidades bajas, tendiendo a ser Newtoniano a velocidades de cizalla altas. Únicamente en el caso del material nativo, este efecto es menos acusado ya que, la viscosidad tiende a disminuir prácticamente en todo el rango de velocidad, manteniéndose constante solo a velocidades muy altas. Además, en el material nativo, el material lavado y en el material impregnado de Co, se observan ligeras diferencias en el comportamiento de la viscosidad para las distintas temperaturas. Kawale y Kishore (2019) encuentra un comportamiento similar al mostrado por el material nativo en este trabajo, en un bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica (*Delonix Regia*), indicando que éste muestra un comportamiento de fluido No-Newtoniano. También, Ingram et al.,

(2008) encuentran un comportamiento similar en el bio-aceite obtenido a partir de corteza de pino y de roble en un rango de temperaturas de 25 a 80 °C.

Nolte y Liberatore (2010) hicieron un completo estudio reológico de bio-aceites obtenidos de diferentes materias biomásicas, en concreto de abeto, roble, pino, álamo, madera dura, madera blanda, zacate y paja de trigo. Estos autores encuentran que, en general, los bio-aceites obtenidos se comportan como fluidos newtonianos, con una viscosidad que se mantiene prácticamente constante en un amplio rango de velocidad de cizalla, aunque en algunos casos se muestran variaciones a bajas temperaturas y a altas velocidades. También indican que la viscosidad varía con la materia prima, la temperatura, las condiciones de pirólisis y otras variables. Estos autores encuentran una importante dependencia de la viscosidad con el contenido en agua de las muestras de bio-aceite, indicando que cuanto mayor es este contenido en agua, la viscosidad es menor. El agua con una viscosidad de 0,001 Pa·s (a 20 °C) diluye el resto de especies con más viscosidad presentes en el bio-aceite de forma que cuanto más agua hay en el bio-aceite, la viscosidad se aproxima a la del agua.

4.3.2.2. *Densidad API*

De acuerdo con lo indicado en el apartado 4.2.3.2., se ha determinado la densidad API de cada uno de los líquidos de pirólisis obtenidos. Los resultados se muestran en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4: Densidad API de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Material	Densidad API
GCR	13,1
GCR-W	8,9
GCR-Co	5,1
90%GCR-10%PP	38,0
80%GCR-20%PP	39,9
70%GCR-30%PP	43,0

De acuerdo con diversos autores, se pueden clasificar los tipos de aceite según el valor de densidad API en (Tiab y Donaldson 2004; Gaurh y Pramanik 2018):

- Aceites ligeros \rightarrow $API > 31,1$
- Aceites medios \rightarrow $22,3 < API < 31,1$
- Aceites pesados \rightarrow $API < 22,3$
- Aceites extra pesados \rightarrow $API < 10$

Por tanto, los bio-aceites obtenidos con las mezclas de GCR y PP serían ligeros, el bio-aceite obtenido del GCR nativo sería pesado y el obtenido del GCR lavado y del GCR impregnado de Co sería extrapesado, aunque con cierta diferencia entre ambos. Esto también está relacionado con la mayor densidad específica encontrada para el bio-aceite obtenido a partir de GCR lavado y del impregnado de Co. Normalmente, los aceites crudos de petróleo tienen valores de densidad API entre 19 y 50 por lo que los aceites extrapesados son más difíciles de procesar (Mante y Agblevorb, 2014). Chukwunke et al., (2019) encuentran un valor de densidad API de 19,29 para un bio-aceite obtenido a partir de madera de *swietenia macropylla*.

4.3.2.3. Curvas de destilación

Las características de la destilación (volatilidad) de los combustibles líquidos son muy importantes porque afectan a diversos aspectos como su utilización, seguridad, comportamiento en el almacenamiento, etc. También la volatilidad es determinante en una mezcla de combustibles líquidos para determinar su potencial para ser explosiva.

La curva de destilación de un combustible indica el porcentaje del mismo que es evaporado a una temperatura dada. La curva presenta información que puede relacionarse con otras propiedades. Así, el punto en el que se evapora el 50% del combustible T_{50} , suele estar relacionado con propiedades como la viscosidad o la densidad. Las temperaturas a las que ocurre el 90 o 95% de la evaporación (extremo pesado), ha sido relacionado con la emisión de contaminantes durante la combustión del combustible (WFCC, 2019).

En la Figura 4-3 se muestran las curvas de destilación de las distintas muestras ensayadas.

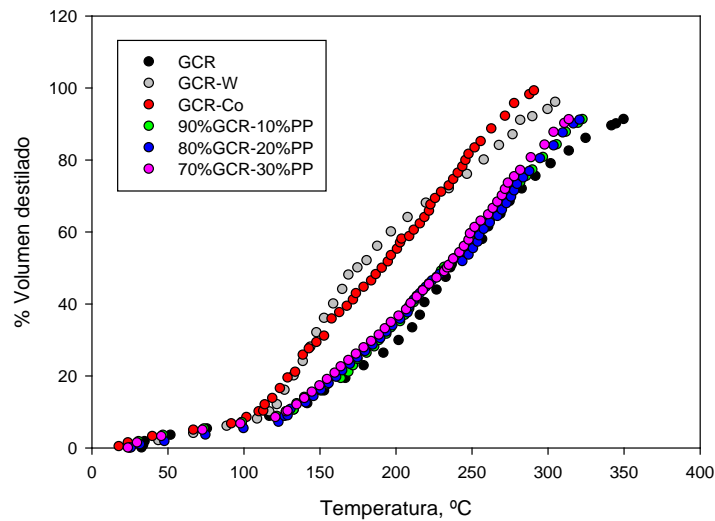


Figura 4-3: Curvas de destilación de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Se observa que, a medida que aumenta el porcentaje de plástico en la muestra, la curva se desplaza ligeramente hacia la izquierda, es decir hacia temperaturas más bajas de evaporación. De nuevo aparece un comportamiento diferente en el bio-aceite obtenido del material lavado y del material impregnado de Co y similar entre ambos. Esto parece corroborar lo indicado anteriormente, que es principalmente la solubilización de determinados compuestos con el proceso de lavado o de impregnación, lo que produce la variación en las propiedades del bio-aceite obtenido.

De acuerdo con la curva de destilación, el bio-aceite obtenido puede clasificarse en varias fracciones en función de los rangos de temperatura de destilación. Los datos se muestran en la Tabla 4-5.

Tabla 4-5: Clasificación de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones) en función del porcentaje de fracción obtenida a distintos rangos de temperatura de destilación.

Material	Fracción ligera (0-170 °C, Naphtha)	Fracción media (170-370 °C, Diesel)	Fracción pesada (>370 °C, Cera)
GCR	20,2	79,8	0
GCR-W	48,1	51,9	0
GCR-Co	40,2	59,8	0
90% GCR/10%PP	21,8	78,2	0
80%GCR/20%PP	23,1	76,9	0
70%GCR/30%PP	24,5	75,5	0

Se observa que, en todos los casos, el bio-aceite obtenido por pirólisis estaría mayoritariamente dentro de la fracción media, la que corresponde al diesel, no encontrándose nada correspondiente a la fracción pesada en ninguna de las muestras ensayadas. No obstante, el porcentaje en la fracción media es más alto cuanto mayor es el contenido en plástico de la mezcla. También destaca el valor encontrado en el material impregnado de Co y en el material lavado que tiene un porcentaje mayor de la fracción ligera que el resto.

El alto contenido en fracción ligera también puede estar relacionado con el alto contenido en agua que suelen tener los aceites de pirólisis obtenidos a partir de biomasa.

4.3.2.4. Índice de cetano

En la Tabla 4-6 se muestran los valores del índice de cetano obtenidos para las distintas muestras de bio-aceite analizadas.

Tabla 4-6: Índice de cetano de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Material	Índice de Cetano
GCR	54,9
GCR-W	38,4
GCR-Co	43,3
90%GCR-10%PP	55,1
80%GCR-20%PP	55,8
70%GCR-30%PP	56,0

El índice de cetano es uno de los parámetros termodinámicos más importantes en la caracterización del diésel y de combustibles similares. Este número indica la capacidad de auto-ignición del combustible. El diésel tiene un índice de cetano con un valor en torno a 50 (Sugumaran et al., 2017). Como puede observarse, todos los bio-aceites obtenidos salvo el del material lavado y el impregnado de Co, tienen un valor de índice de cetano cercano 55. Sin embargo, tanto el lavado del material como la presencia de cobalto parecen tener un efecto negativo sobre el índice de cetano del bio-aceite obtenido mientras que el polipropileno tiene un efecto positivo. Cuanto mayor es la concentración de polipropileno en el material de partida, mayor es el índice de cetano obtenido. Hay que tener en cuenta que, el índice de cetano encontrado por algunos investigadores para el aceite obtenido mediante pirólisis de PP es más elevado. Quesada et al. (2020) encuentran un valor de índice de cetano para el aceite obtenido a partir de PP de 61,1 y Owusu et al. (2018) obtienen un valor de índice de cetano para este mismo material de 63.

Aunque el índice de cetano esté en el mismo rango que el del diésel, normalmente estos bio-aceites no pueden sustituir al combustible fósil debido a la gran cantidad de olefinas que contienen. Un índice de cetano alto puede deberse a la presencia de un alto porcentaje de olefinas metil sustituidas que se forman durante el proceso de craqueo térmico (Sugumaran et al., 2017). Sin embargo, el bio-aceite si podría

emplearse como aditivo para mejorar el índice de cetano, sin que esto supusiera un deterioro en el resto de las propiedades físicas del combustible.

4.3.2.5. *Temperaturas de ebullición y punto de inflamación*

A partir de las curvas de destilación se han obtenido las temperaturas de ebullición medias y el punto de inflamación de las muestras analizadas utilizando las ecuaciones indicadas en materiales y métodos. Los resultados se muestran en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7: Temperatura de ebullición y de inflamación de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Material	Temperatura de ebullición, °C	Temperatura de inflamación, °C
GCR	240,5	141,7
GCR-W	191,3	102,1
GCR-Co	204,7	112,8
90%GCR-10%PP	231,4	134,2
80%GCR-20%PP	231,8	134,5
70%GCR-30%PP	227,5	131,1

Se puede observar que los valores de la temperatura de ebullición media son, en todos los casos, próximos a 200 °C. El valor más bajo corresponde al bio-aceite obtenido con el material lavado con un valor de 191,3 °C y el más alto al del material nativo con un valor de 240 °C. El valor de temperatura de ebullición media es un término muy utilizado en la industria del petróleo para la caracterización de hidrocarburos (Liu et al., 2018). Los resultados obtenidos en este trabajo son similares a los valores de los principales hidrocarburos utilizados como combustibles.

En cuanto al punto de inflamación, los valores están comprendidos entre 141,7 °C para el bio-aceite obtenido con material nativo y 102,1 °C para el obtenido con el

material lavado. En general la adición de PP disminuye ligeramente el punto de inflamación, probablemente debido a la presencia del plástico. Quesada et al., (2020) encuentran un punto de inflamación para el aceite obtenido en la pirólisis de PP de 114,7 °C. Aunque la mayor disminución de la temperatura se produce con el bio-aceite obtenido con el material lavado e impregnado de cobalto. Las temperaturas de inflamación encontradas para estos bio-aceites son muy superiores a las de un combustible convencional como es el caso del Diesel que tiene punto de inflamación de 50-60 °C. Sin embargo, los resultados son similares a los encontrados por otros autores para bio-aceites obtenidos a partir de residuos biomásicos. Prasad y Murugavelh (2020) obtienen un punto de inflamación de 94 °C para un bio-aceite obtenido mediante pirólisis de piel de tomate. Lourentius et al., (2019) obtienen un valor de punto de inflamación de 128 °C para un bio-aceite obtenido a partir de piña piñonera. Volli y Singh (2012) obtienen valores de temperaturas de inflamación comprendidas entre 44 y 182 °C para bio-aceites obtenidos a partir de pirólisis de distintas biomásas.

4.3.2.6. *Análisis elemental y contenido en agua*

En la siguiente Tabla 4-8 se muestra el análisis elemental y el contenido en agua de las muestras de bio-aceite.

Tabla 4-8: Análisis elemental y contenido en agua de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Material	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	Contenido en agua, %
GCR	6,77	8,76	0,43	0,00	67,27	16,56
GCR-W	13,12	7,85	0,44	0,00	66,98	12,38
GCR-Co	14,28	7,88	0,46	0,00	63,29	12,00
90% GCR -10%PP	8,53	8,05	0,44	0,00	71,32	11,40
80% GCR -20%PP	10,70	8,07	0,66	0,00	70,41	10,06
70% GCR -30%PP	13,24	7,90	0,69	0,00	67,63	9,16

En el análisis elemental de las muestras se observan diferencias notables, sobre todo en el caso de los porcentajes de carbono y oxígeno. Por su parte, el contenido en

nitrógeno en el bio-aceite no se ve prácticamente afectado por el tipo de materia prima empleada. El GCR lavado con agua e impregnado con cobalto da lugar a un bio-aceite con un contenido más elevado en carbono. Por otro lado, en el caso de las muestras con polipropileno, cuanto mayor es la proporción de este plástico, mayor porcentaje de carbono contiene el bio-aceite empleado. El contenido en hidrógeno de todas las muestras es muy similar, aunque baja ligeramente al aumentar el contenido en polipropileno.

Finalmente, si se comparan los resultados con los publicados por otros investigadores se encuentra que el contenido en carbono de las muestras es muy bajo y el contenido en oxígeno muy alto. Sin embargo, hay que considerar que estas diferencias pueden deberse a que la mayoría de los investigadores realizan una separación de la fase acuosa y analizan el bio-aceite una vez procesado para eliminar el agua (Apaydin-Varol et al., 2014; Chukwuneke et al., 2019; Krutof y Hawboldt, 2019; Prasad and Murugavelh, 2020; Lu et al., 2009; Stegen y Kaparaju, 2020; Tanquilut et al., 2020) alcanzando porcentajes de carbono en la muestra del 40-60% e incluso en algunos casos de hasta un 75%.

El agua que está presente en los bio-aceites procedentes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica es el resultado de la volatilización de la propia humedad de la muestra y de las reacciones de deshidratación que se producen durante el proceso (Dhyani y Bhaskar, 2018; Heo et al., 2010).

4.3.2.7. Contenido en cenizas

El contenido de cenizas de las muestras de líquido de pirólisis se presenta en la Tabla 4-9. Se observan diferencias importantes entre la muestra obtenida a partir de la co-pirólisis de residuo vegetal con un 30% de plástico y la muestra derivada de la pirólisis del residuo impregnado con cobalto y las muestras restantes. Particularmente, el material impregnado con cobalto da lugar a un bio-aceite con un contenido más elevado en cenizas. Los resultados son similares al rango de valores publicado en la bibliografía para la pirólisis de biomasa (Chukwuneke et al., 2019; Okoroigwe et al., 2012; Kato et al., 2016).

Tabla 4-9: Contenido en cenizas de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Material	Cenizas, %
GCR	0,22
GCR-W	0,23
GCR-Co	2,08
90% GCR-10%PP	0,25
80% GCR-20%PP	0,11
70% GCR-30%PP	1,38

La presencia de un alto contenido de cenizas en el bio-aceite es responsable de la deposición en los componentes de los equipos de combustión por lo que podría ser un problema en el uso del líquido como combustible pues, aunque la mayoría de las cenizas presentes inicialmente en la biomasa quedan concentradas en el char, pequeñas cantidades de cenizas pueden ser arrastradas con la fracción gaseosa y finalmente ser recogidas en el bio-aceite. En este sentido, la filtración de los vapores de pirólisis podría resultar eficaz para disminuir el contenido de cenizas, especialmente en los bio-aceites obtenidos en la pirólisis del material impregnado de cobalto y la co-pirólisis de 70% de GCR y 30% de PP. Oasmaa y Czernik (1999) indicaron la eficacia de la filtración para mantener el contenido de cenizas de los aceites de pirólisis por debajo del 0,01%.

4.3.2.8. *Poder calorífico superior*

Los resultados del poder calorífico de los bio-aceites obtenidos a partir de las distintas muestras se indican en la Tabla 4-10.

Tabla 4-10: Poder calorífico superior de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Material	PCS, kcal/kg
GCR	3761,7
GCR-W	4125,3
GCR-Co	4218,6
90% GCR-10%PP	3818,9
80% GCR-20%PP	3872,8
70% GCR-30%PP	3999,7

Se observa que los PCS obtenidos son muy bajos, consecuencia del bajo contenido en carbono de las muestras obtenidas. De nuevo se confirma que la muestras lavada e impregnada de cobalto, presenta un PCS ligeramente superior a las demás. También se observa que, conforme aumenta el contenido en PP, aumenta el PCS, dado el mayor contenido en carbono del bio-aceite obtenido al incorporar el material plástico.

4.3.2.9. *Análisis termogravimétrico*

En la Figura 4-4 se muestran las curvas termogravimétricas de las muestras de bio-aceite analizadas.

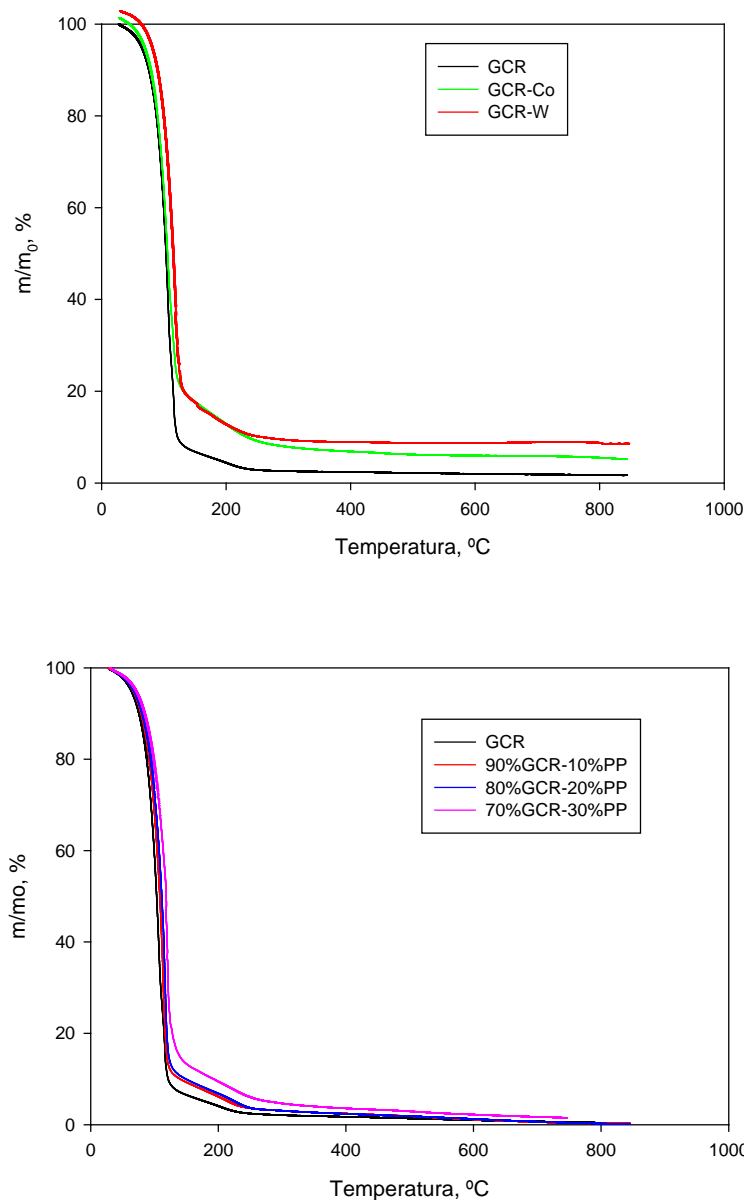


Figura 4-4: Curvas termogravimétricas (TG) de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

Los resultados de las curvas TG muestran que la descomposición del bio-aceite ocurre en dos etapas. En la primera etapa se liberan el agua y los compuestos de bajo punto de ebullición (hidrocarburos ligeros como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, etc.). Esta etapa tiene lugar en un rango de temperatura entre 50-120 $^{\circ}\text{C}$ y presenta una pérdida de peso elevada (aproximadamente un 75-85%). En la

segunda etapa (temperaturas superiores a 120 °C) se produce el craqueo de las fracciones pesadas y la pérdida de peso es menor (aproximadamente un 15-25%).

A continuación, en la Figura 4-5, se muestran las curvas de flujo de calor de las muestras de bio-aceite analizadas.

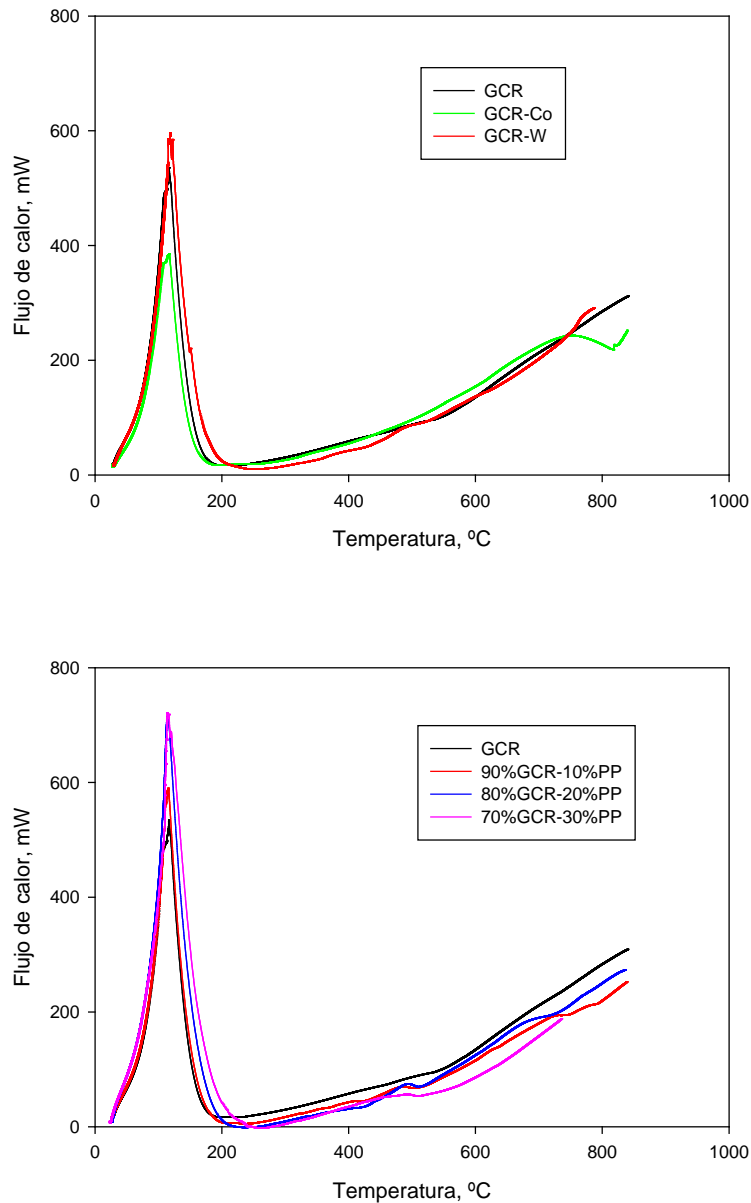


Figura 4-5: Curvas de flujo calorífico (DSC) de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GCR, GCR-W, GCR-Co y mezclas de GCR con polipropileno en distintas proporciones).

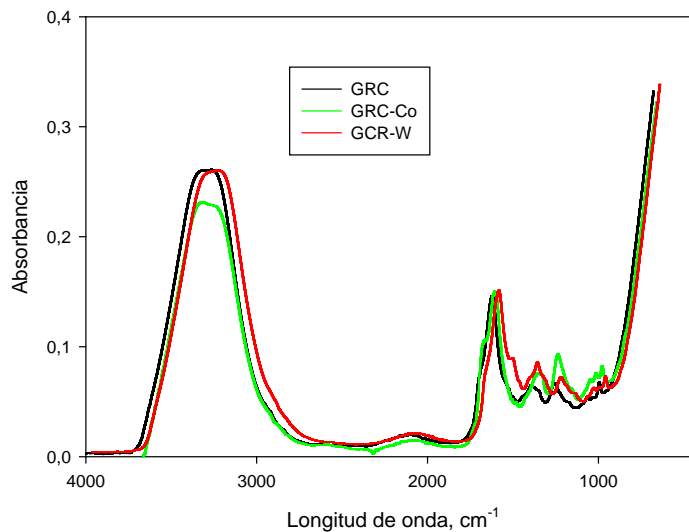
De acuerdo a los resultados de las curvas DCS, en la primera etapa la volatilización de los compuestos absorbió una gran cantidad de calor tal y como se observa en el

gran pico endotérmico registrado en las curvas. Por su parte la rotura de los enlaces químicos de los componentes más pesados del bio-aceite también registró un gran consumo de energía lo que causó una tendencia ascendente en las curvas DSC.

Zhang et al., (2010) encontraron curvas TG y DSC similares en su estudio sobre la caracterización del bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis rápida de serrín de madera.

4.3.2.10. *Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)*

Los aceites de pirólisis de biomasa contienen una amplia gama de compuestos químicos orgánicos complejos (Desbène et al., 1991). En esta gama de compuestos se incluyen alcoholes como metanol, propanol, butanol; ácidos como el ácido fórmico, acético, propiónico, hexadecanoico, benzoico; cetonas y aldehídos incluyendo acetaldehído, benzaldehídos, acetona, pentanona y derivados alquilados, fenol, fenoles alquilados y oxifenoles, etc. Los grupos funcionales en los líquidos de pirólisis pueden distinguirse utilizando la espectroscopia de infrarrojos. En la Figura 4-6 se muestran los espectros FTIR de todas las muestras analizadas y en la Tabla 4-11 los picos característicos de cada uno de los espectros.



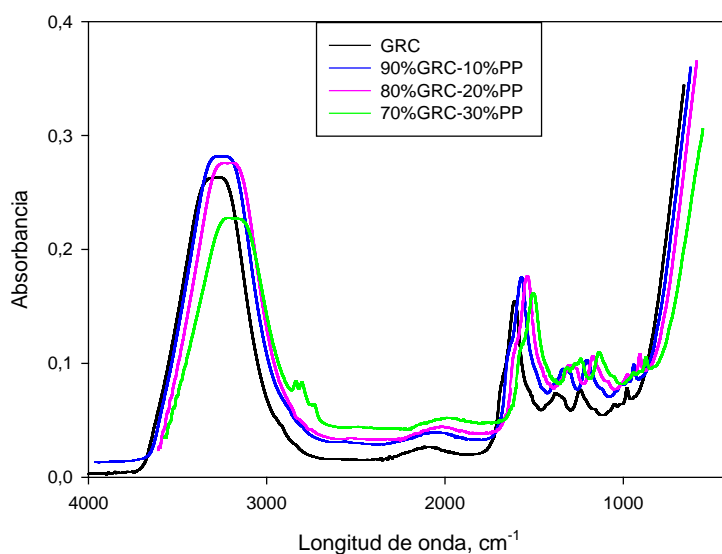


Figura 4-6: Espectros FTIR de las muestras de bio-aceite obtenidas por pirólisis de los distintos sólidos analizados (GRC, GRC-W, GRC-Co y mezclas de GRC con polipropileno en distintas proporciones).

Tabla 4-11: Tabla de picos característicos de los espectros FTIR de las muestras de bio-aceite obtenidas de los distintos sólidos analizados.

GRC	GRC-W	GRC-Co	90%GRC-10%PP	80%GRC-20%PP	70%GRC-30%PP
3271	3296	3337	3313	3332	3329
--	--	--	--	--	2956
--	--	--	--	--	2923
2140	2175	2127	2120	2130	2118
--	--	1703	--	--	--
1638	1642	1642	1641	1638	1641
--	1551	--	--	--	--
--	--	--	--	--	1453
1410	1417	1394	1410	1406	1410
--	--	--	--	--	1377
1277	1280	1274	1277	1275	1277
1085	1082	1082	1085	1083	1085
1053	1052	1052	1053	1051	1053
1016	1017	1016	1016	1016	1016

La asignación de las diferentes bandas y picos característicos encontrados en los espectros infrarrojos se ha basado en la interpretación de los datos espectrales publicados por otros autores (Desbène et al., 1991; Domínguez et al., 2006; Huang et al., 2014; Liu et al., 2016; Prasad y Murugavelh, 2020; Stegen y Kaparaju, 2020; Sugumaran et al., 2017; Yousef et al., 2019).

La banda intensa y ancha entre 3150 y 3500 cm^{-1} indica la presencia de alcoholes/fenoles pues las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) se muestran a esta longitud de onda. Por otra parte, las bandas típicas de los alcanos C-C, alquenos C=C, éteres C-O-C y grupos C=O se localizan en el rango de 1600-1800 cm^{-1} y 1200-1300 cm^{-1} . Particularmente, los picos a 1638-1642 cm^{-1} son característicos de amidas y/o alquenos aunque también pueden ser el resultado de la vibración de los grupos OH del agua presente en las muestras, los picos a 1394-1417 cm^{-1} son el resultado de la vibración de las cadenas alifáticas CH_2 de los alcanos y los encontrados a 1274-1280 cm^{-1} se asignan a la vibración de estiramiento de los enlaces C-O de los éteres.

En cuanto a la forma general de los espectros, son muy parecidos entre sí con algunas diferencias notables en los espectros de las muestras de bio-aceite obtenidas de la pirólisis del material impregnado de cobalto y la co-pirólisis de un 70% del residuo vegetal de invernadero y un 30% de rafia (polipropileno). Especialmente destacable es el pico a 1703 cm^{-1} en la muestra GCR-Co asociada al estiramiento de los grupos carbonilo (C=O) indicando la existencia de ácidos carboxílicos y sus derivados. En las otras muestras parece que este pico aparece superpuesto al pico encontrado en torno a 1640 cm^{-1} . Por su parte, los picos encontrados a 2956 y 2923 cm^{-1} en la muestra resultante de la co-pirólisis están asociados a la vibración simétrica y asimétrica de los enlaces CH_2 indicando la gran alifaticidad de este bio-aceite. Finalmente, el espectro del bio-aceite obtenido de la muestra de material lavado presenta un pico a 1551 cm^{-1} típico del enlace C=C (aromático). Este pico no es tan claramente apreciable en el resto de muestras analizadas.

4.3.2.11. Cromatografía acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Se ha realizado el análisis por GC-MS del bio-aceite obtenido de la pirólisis del GCR y también del bio-aceite obtenido de la pirólisis de GCR lavado e impregnado de Co. El resumen de picos y los compuestos junto con el área relativa (>0,5%) y peso molecular se muestra en las Tablas 4-12, 4-13 y 4-14. Así mismo, se ha realizado el análisis del bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de PP para comparar y poder diferenciar del que se obtiene con mezclas GRC y PP, dado que se han obtenido resultados diferentes en la caracterización del mismo. El resumen de picos y los compuestos encontrados se muestran en la Tabla 4-15.

Tabla 4-12: Identificación de los compuestos presentes en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de GCR mediante GC-MS.

Compuesto	Área relativa, %	Peso Molecular
Acetic acid	20,08	60
2-Propanone, 1-hydroxy-	37,95	74
Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester)	3,99	147
4H-Cyclopropa[5',6']benz[1',2':7,8]azuleno[5,6-b]oxiren-4-one, 8-(acetyloxy)- 1,1a,1b,1c,2a,3,3a,6a,6b,7,8,8a-dodecahydro- 3a,6b,8a-trihydroxy-2a-(hydroxymethyl)-1,1	0,83	422
Pyridine	1,36	79
1-Hydroxy-2-butanone	3,17	88
3-Pyridinecarboxylic acid, 2,7,10-tris(acetyloxy)- 1,1a,2,3,4,6,7,10,11,11a-decahydro-1,1,3,6,9- pentamethyl-4-oxo-4a,7a-epoxy-5H- cyclopenta[a]cyclopropa[f]cycloundecen-11-yl	0,74	
Hematoporphyrin ix	0,61	598
2-Cyclopenten-1-one	3,09	82
2-Furanmethanol	5,61	98

Compuesto	Área relativa, %	Peso Molecular
Pregnane-7,8,9,11,20-pentaol-18-oic acid, 7,11-diacetate-18,20-lactone	0,65	478
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	3,07	116
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1,55	96
2-Myristynoyl pantetheine	0,64	484
Butyrolactone	3,07	86
13-Heptadecyn-1-ol	2,09	252
Urs-9(11)-en-12-one-28-oic acid, 3-acetoxy-, methyl ester (14 β ,20 β)	0,57	526
Tetrahydrofuran, 2-propyl-	1,86	114
7,8-Epoxy lanostan-11-ol, 3-acetoxy-	1,08	502
Cyclohexane, 1,4-dimethyl-2-octadecyl-	1,04	364
Lycoxanthin	0,54	552
Phenol, 2-methoxy-	2,98	124
Ethyl iso-allocholate	0,90	436
Lycoxanthin	0,5	552
Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-2-octadecyl-	0,55	378
2,4-Dimethoxyphenol	0,55	154

Tabla 4-13: Identificación de los compuestos presentes en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de GCR-W mediante GC-MS.

Compuesto	Área relativa, %	Peso Molecular
Acetic acid	64,31	60
Acetic acid, hydrazide	6,18	74
Propanal, 2,3-dihydroxy-, (S)-	4,86	90
Butanoic acid, 2-hydroxy-3,3-dimethyl-	4,97	132
Propanal, 2,3-dihydroxy-, (S)-	2,08	90
O-Methylisourea	1,55	74
Propanoic acid, 3-hydroxy-, hydrazide	0,76	104
Cyclohexan-1,4,5-triol-3-one-1-carboxylic acid	0,79	190
sec-Butyl nitrite	0,65	103
1,2-Dioxolan-3-one, 5-methyl-4-methylene-	0,96	114
3-Methoxycarbonyl-3-methyl-1,2,4-trioxolane	1,77	148
Methylenecyclopropanecarboxylic acid	1,35	98
Acetamide, N-(aminoiminomethyl)-	1,10	101
Pyrrolidin-1-acetic acid	1,29	129
3-Methylpyridazin-5-one	1,07	112
Phenol, 2-methoxy-	1,66	124
Oxirane, 2-butyl-3-methyl-, cis-	3,37	114
2-Cyclopenten-1-one, 5-hydroxy-2,3-dimethyl-	0,56	126
Phenol, 2,6-dimethoxy-	0,73	154

Tabla 4-14: Identificación de los compuestos presentes en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de GCR-Co mediante GC-MS.

Compuesto	Área relativa, %	Peso Molecular
1,2,3-Propanetriol, monoacetate	3,11	134
Cyclohexan-1,4,5-triol-3-one-1-carboxylic acid	5,57	190
Formic acid hydrazide	9,87	60
Acetic acid	60,25	60
Acetic acid, hydrazide	10,04	74
1,2-Propanediol diformate	0,52	132
Propanal, 2,3-dihydroxy-, (S)-	1,56	90
1,2:5,6-Dianhydrogalactitol	0,64	146
Butanoic acid, 2-hydroxy-3,3-dimethyl-	1,10	132
3-Cyclopentene-1-acetaldehyde, 2-oxo-	1,58	124
Propyl nitrite	1,56	89
Acetamide, N-(aminoiminomethyl)-	0,89	101
Pyrrolidin-1-acetic acid	0,64	129
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	0,58	112
Phenol, 2-methoxy-	0,93	124

Tabla 4-15: Identificación de los compuestos presentes en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de PP mediante GC-MS.

Compuesto	Área relativa, %	Peso molecular
4 Methylheptane	1,42	114
2,4-Dimethyl-1-heptene	19,79	126
1,3,5-Trimethylcyclohexane	1,26	126
Cyclopentane, 1,2,3,4,5-pentamethyl-	3,42	140
Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, cis-	3,79	140
1-Decene, 2,4-dimethyl-	2,15	168
(2,4,6-Trimethylcyclohexyl) metanol	3,23	156
2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol	16,39	172
1-Octanol, 2-butyl-	1,03	186
2-Methyl-7-octadecyne	1,81	264
Acetic acid, 3,7,11,15-tetramethyl-hexadecyl ester	5,57	340
9-Eicosene, (E)-	1,27	280
Trichloroacetic acid, hexadecyl ester	3,26	387
9-Hexacosene	2,46	364
1-Heneicosanol	1,15	312
11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate	3,36	282
11-Dodecen-1-ol, 2,4,6-trimethyl-, (R,R,R)-	2,1	226

Compuesto	Área relativa, %	Peso molecular
1-Octacosanol	2,64	410
1-Decanol, 2-hexyl-	1,00	242
Heneicosyl heptafluorobutyrate	1,64	508
Octatriacontyl pentafluoropropionate	1,27	697
1-Octacosanol	2,07	410
(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-	2,23	332
Octatriacontyl pentafluoropropionate	11,92	696
Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1- methylethyl)-	2,38	280
Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3- cyclopentylpropyl)-	2,19	348

Existen una gran cantidad de publicaciones que incluyen el análisis de la composición de bio-aceites obtenidos a partir de la pirólisis de biomásas de diferente procedencia. Aunque los resultados son muy diversos, en la mayoría de los casos están de acuerdo en que los componentes de los bio-aceites constituyen una variedad de pequeñas moléculas con grupos funcionales que contienen oxígeno como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, furanos, fenoles, carbohidratos de deshidratación, etc. (Lyu et al., 2015; Tanquilut et al., 2020).

De los resultados se puede ver que el ácido acético es el principal componente ácido del bio-aceite obtenido a partir de GCR, GCR-W y GCR-Co, aunque hay algunas diferencias en cuanto al área relativa, siendo mucho más alta en el bio-aceite obtenido a partir del material lavado y del material impregnado de Co. La presencia

de ácidos orgánicos como el acético o el propiónico los cuales se forman principalmente por la descomposición de la hemicelulosa, es responsable de la acidez de los bio-aceites obtenidos a partir de pirólisis de biomasa (Lyu et al., 2015; Tanquilut et al., 2020). Por tanto, las diferencias en el contenido y la estructura química de componentes como la hemicelulosa son la principal causa de diferencias en el contenido de ácido acético del bio-aceite (Lyu et al., 2015). En este caso, el proceso de lavado y de impregnación del material con cobalto, han podido contribuir a estos cambios que justifican el importante aumento en el contenido de ácido acético, pasando de un 20% aproximadamente de área en el bio-aceite obtenido a partir del material nativo, a algo más del 60% de área en los bio-aceites obtenidos a partir del material lavado o impregnado de cobalto.

En el caso del bio-aceite obtenido a partir del GCR, el segundo compuesto más abundante es 2-Propanone, 1-hydroxy-. Este compuesto, dentro del grupo de las cetonas, se encuentra habitualmente también en los bio-aceites obtenidos a partir de pirólisis de biomasa. Estos compuestos proceden de la despolimerización térmica de la celulosa y la hemicelulosa y puede favorecerse su formación por la presencia de metales alcalinos en la biomasa que actúan de catalizadores en las reacciones de craqueo secundarias (Aho et al., 2008; Lyu et al., 2015; Negahdar et al., 2016; Tanquilut et al., 2020). No obstante, este compuesto no se ha encontrado en las otras dos muestras de bio-aceite, lo que puede ser debido a las modificaciones producidas por la solubilización de determinados compuestos durante el pretratamiento y a la eliminación de metales alcalinos presentes en la biomasa, tal y como se puso de manifiesto en el capítulo 2 (Iáñez-Rodríguez, 2020).

Llama la atención en los tres bio-aceites la escasa formación de compuestos fenólicos. Los compuestos fenólicos metilados o metoxilados, como es el caso del phenol 2-methoxy que aparece en los tres bio-aceites obtenidos en este trabajo a partir de GCR, suelen ser debido a la descomposición térmica de la lignina (Lyu et al., 2015; Tanquilut et al., 2020).

Otros de los compuestos más comunes en los bio-aceites son los furanos, como es el caso del 2-Furanmetanol que aparece en el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis del material nativo. La aparición de estos compuestos suele ser atribuida a la descomposición de la holocelulosa por lo que el contenido en celulosa y

hemicelulosa del material a pirolizar influirá substancialmente en la composición final del bio-aceite. La pirólisis de hemicelulosa suele contribuir a la formación de furfural, mientras que la celulosa está más orientada a la formación de compuestos como el furanmetanol (Lv et al., 2013; Lyu et al., 2015). Lyu et al. (2015) obtuvieron que el aceite de pirólisis de mazorca de maíz tenía un mayor contenido de furfural (0,5% en peso) lo que se debe al mayor contenido de hemicelulosa en este material, mientras que, la mayor abundancia de 2-furilmetanol e hidroximetilfurfural lo obtuvieron en el bio-aceite de pirólisis de pino con mayor contenido en celulosa. El hecho que este compuesto no aparezca en el bio-aceite obtenido a partir del material lavado o impregnado de Co, podría estar relacionado con la modificación en el contenido en hemicelulosa y celulosa debida a la eliminación de los compuestos solubles en agua que se produce con el pretratamiento de lavado e impregnación y a la actividad del cobalto durante la pirólisis.

Con respecto al análisis del bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de polipropileno, en la Tabla 4-15 se observa que el pico principal de degradación del PP fue el 2,4-dimetil-1-hepteno, con un valor de área relativa del 19,79%. Otro de los principales compuestos encontrados ha sido el 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol. Muchos de los picos encontrados fueron olefinas metiladas. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros investigadores (Kusch, 2016; Rahman et al. 2018; Quesada et al., 2020).

En los bio-aceites obtenidos a partir de las mezclas de GCR y PP (datos no mostrados), en general aparecen los mismos compuestos encontrados en la pirólisis de los materiales solos, pero cambiando los porcentajes de los mismos. Así, siguen apareciendo compuestos como el ácido acético, junto con el 2-Propanone, 1-hydroxy- y el 2,4-dimetil-1-hepteno. En general, se produce una disminución en el contenido de compuestos oxigenados y compuestos ácidos, favoreciendo el de compuestos no oxigenados. Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado por la mayoría de los investigadores. Por ejemplo, Supramomo et al. (2016) estudiaron la co-pirólisis de mazorcas de maíz y polietileno de alta densidad (PEAD) y concluyen que cuanto mayor sea la composición de los plásticos en la mezcla de alimentación, mayor será la composición de compuestos no oxigenados. Estos autores indicaron también que los compuestos en los bio-aceites pueden clasificarse

en 3 grupos: aquellos con una tendencia creciente cuando aumenta la proporción de plástico en la mezcla, aquellos con una tendencia a la reducción y aquellos con una tendencia primero creciente y después a la reducción. El primer grupo se compone de cicloalcanos, parafinas y olefinas, el segundo grupo fenoles, alcoholes, cetonas y carboxilatos, y el tercer grupo aldehídos y otros compuestos oxigenados. Por su parte, Chattopadhyay et al. (2016) estudiaron la co-pirólisis de biomasa (residuos de papel) y plástico (PEAD, PP y PET) con catalizadores indicando que la cantidad de compuestos aromáticos, olefinas o compuestos oxigenados depende de la relación biomasa/plástico y del tipo de plástico. Estos autores obtuvieron el mayor rendimiento a aromáticos y olefinas con una ratio biomasa/plásticos de 1:5. Resultados similares fueron obtenidos por Kumar y Srinivas (2020) en la co-pirólisis catalítica de biomasa (cáscara de maní) y plástico (PP y PS). Estos autores también revelaron que la distribución de compuestos en el producto final depende de la proporción de ambos (biomasa y plástico) en la alimentación. Se centraron sobre todo en la composición en compuestos aromáticos y olefinas. El porcentaje de estos compuestos varía con la relación biomasa/PP y alcanzaba un máximo a 0.5. Por su parte, Rotliwala et al. (2013) estudiaron la co-pirólisis de hueso de *Jatropha* sin aceite y plásticos (PEAD, PP y PS) y comprobaron que se produce una importante reducción de compuestos oxigenados al añadir los plásticos, mientras que éstos aportan principalmente parafinas y olefinas. Así mismo, Dewagan et al. (2016) realizaron la co-pirólisis de bagazo y polietileno de baja densidad (PEBD) y encontraron que al añadir el material plástico se producía una disminución de los compuestos ácidos y fenólicos debido al menor contenido de éstos en el plástico, lo que beneficiaba la aplicabilidad del bio-aceite obtenido.

4.4. Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo la caracterización del bio-aceite obtenido mediante la pirólisis de distintas muestras de residuo proveniente del invernadero. Este estudio demuestra que es factible la producción de aceite a partir de este material en el rango de temperatura comprendido entre 400 y 600 °C. Tras la caracterización del bio-aceite se encontraron diferencias importantes en las propiedades del que se obtuvo a partir de la muestra nativa, las lavadas con agua, impregnadas con cobalto o las mezclas de biomasa con plástico.

Los resultados mostraron que la temperatura de pirólisis tiene un impacto moderado en el rendimiento de los productos y las propiedades del bio-aceite obtenido. La temperatura óptima para maximizar el rendimiento en bio-aceite fue de 600°C, mientras que el mayor rendimiento en sólido se obtuvo a 400 °C. Por otro lado, el bio-aceite con un mayor poder calorífico superior se obtuvo a partir de la muestra impregnada con cobalto. Además, el aceite obtenido a partir de la muestra lavada con agua o impregnada con cobalto mostró una mayor densidad, mientras que la presencia de plástico produjo una disminución de la densidad. Por otra parte, los análisis revelaron que las muestras de bio-aceite tenían un bajo contenido en ceniza y valores de pH ácidos.

Los espectros FTIR y el análisis por GC-MS revelaron la presencia de numerosos compuestos. El ácido acético es el principal componente ácido que se encuentra en las muestras de bio-aceite obtenidas a partir de la biomasa lavada con agua e impregnada con cobalto. También se han encontrado otros compuestos como las cetonas, fenoles o furanos. En el bio-aceite obtenido a partir de mezclas de plástico y biomasa se observa una disminución en el contenido de compuesto oxigenados y compuestos ácidos, favoreciéndose de este modo la presencia de compuestos no oxigenados.

BIBLIOGRAFÍA

Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Holmbom, B., Hupa, M., Salmi, T., Murzin, D.Y., 2008. Pyrolysis of Softwood Carbohydrates in a Fluidized Bed Reactor. *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 1665-1675.

Amen-Chen, C., Pakdel, H., Roy, C., 2001. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresource Technology*, 79, 277.

Apaydin-Varol, E., Uzun, B.B., Önal, E., Pütün, A.E., 2014. Synthetic fuel production from cottonseed: Fast pyrolysis and TGA/FT-IR/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105, 83-90.

Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4 (1), 1-73.

Carlson, T. R., Cheng, Y.-T., Jae, J., Huber, G.W., 2011. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. *Energy and Environmental Science*, 4, 145-161.

Chang, S.J., 2013. Solving the problem of carbon dioxide emissions. *Forest Policy and Economics*, 35, 92-97.

Chattopadhyay, J., Pathak, T.S., Srivastava, R., Singh, A.C., 2016. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis. *Energy*, 103, 513-521.

Chukwuneke, J., Ewulonu, M.C., Chukvujike, I.C., Okolie, P.C., 2019. Physico-chemical analysis of pyrolyzed bio-oil from swietenia macrophylla (mahogany) wood. *Helyon*, 5, 1-7.

Cordella, M., Berruoco, C., Santarelli, F., Paterson, N., Kandiyoti, R., Millan, M., 2013. Yields and ageing of the liquids obtained by slow pyrolysis of sorghum, switchgrass and corn stalks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 316-324.

Demirbas, A., 2007. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88, 592-597.

Demirbas, A., Güllü, D., 1998. Acetic acid, methanol and acetone from lignocelloses by pyrolysis. *Energy Education Science and Technology*, 1998, 111-115.

Desbène, P.-L., Essayegh, M., Desmazieres, B., Basselier, J.-J., 1991. Chapter Contribution to the Analytical Study of Biomass Pyrolysis Oils. *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*. Springer, Dordrecht.

Dewangan, A., Pradhan, D., Singh, R.K., 2016. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield. *Fuel*, 185, 508-516.

Dhyani, V., Bhaskar, T., 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695-716.

Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pís, J.J., 2006. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. *Bioresource Technology*, 97, 1185-1193.

Gupta, G.K., Gupta, P.K., Mondal, M.K., 2019. Experimental process parameters optimization and in-depth product characterizations for teak sawdust pyrolysis. *Waste Management*, 87, 499-511.

Gaurh, P., Pramanik, H., 2018. Production and characterization of pyrolysis oil using waste polyethylene in a semi batch reactor. *Indian Journal of Chemical Technology*, 25 (4), 336-344.

Heo, H.S., Park, H.J., Park, Y.-K., Ryu, C., Suh, D.J., Suh, Y.-W., Yim, J.-H., Kim, S.-S., 2010. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource Technology*, 101, S91-S96.

Hristova, M., Tchaoushev, S., 2006. Calculation of flash points and flammability limits of substances and mixtures. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41 (3), 291-296.

Huang, X., Cao, J.-P., Shi, P., et al., 2014. Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110, 353-362.

Huber, G., Iborra, S., Corma, A., 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106, 4044-4098.

Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., A. Pérez, Calero, M., 2017. Effect of torrefaction conditions on greenhouse crop residue: Optimization of conditions to upgrade solid characteristics. *Bioresource Technology*, 244, 741-749.

Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G., Calero, M., 2020. Water washing for upgrading fuel properties of greenhouse crop residue from pepper. *Renewable Energy*, 145, 2121-2129.

Ingram, L., Mohan, K., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Mitchell, B., Mohammad, J., Cantrell, K., Pittman, C.U., 2008. Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils. *Energy and Fuel*, 22, 614-625.

Kalargaris, I., Tian, G., Gu, A., 2018. Experimental characterisation of a diesel engine running on polypropylene oils produced at different pyrolysis temperatures. *Fuel*, 211, 797-803.

Kato, Y., Enomoto, R., Akazawa, M., Konjima, Y., 2016. Characterization of Japanese cedar bio-oil produced using a bench-scale auger pyrolyzer. *SpringerPlus* 5 (177), 1-11.

Kawale, H.D., Kishore, N., 2019. Bio-oil production from a lignocellulosic biomass and its fuel characteristics. *Journal of Physics: Conference Series*, 1276.

Krutof, A., Hawboldt, K.A., 2019. Co-pyrolysis of softwood with waste mussel shells: Liquid analysis. *Fuel*, 254, 115584.

Kumar, K.P., Srinivas, S., 2020. Catalytic Co-pyrolysis of Biomass and Plastics (Polypropylene and Polystyrene) Using Spent FCC Catalyst. *Energy & Fuels*, 34, 460-473.

Kusch, P., 2016. Application of Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75.

Li, Z., Zhong, Z., Zhang, B., Gu, J., Shi, K., 2018. Catalytic fast pyrolysis of bamboo over micro-mesoporous composite molecular sieves. *Energy Technology*, 6, 728-736.

Liu, Y.A., Chang, A.-F., Pashikanti, K., 2018. Petroleum Refinery Process Modeling: Integrated Optimization Tools and Applications, First Edition. 2018 Wiley VCH - Verlag GmbH & Co.

Liu, Y., He, Z., Shankle, M., Tewolde, H., 2016. Compositional features of cotton plant biomass fractions characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products*, 79, 283–286.

Lu, Q., Li, W.-Z., Zhu, X.-F., Qiang, L., Wen-Zhi, L., Xi-Feng, Z., 2009. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50, 1376-1383.

Lvu, G., Wu, S., Yang, G., Chen, J., Liu, Y., Kong, F., 2013. Comparative study of pyrolysis behaviors of corn stalk and its three components, *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 104, 185-193.

Lyu, G; Wu, S; Zhang, H. 2015. Estimation and comparison of biooil components from different pyrolysis conditions. *Frontiers in Energy Research*, 23, 28.

Negahdar, L., González-Quiroga, A., Otyuskaya, D., Toraman, H.E., Liu, L., Jastrzebski, J.T.B.H., Van Geem, M., Marin, G.B., Thybaut, J.W., Weckhuysen, B.M., 2016. Characterization and Comparison of Fast Pyrolysis Bio-oils from Pinewood, Rapeseed Cake, and Wheat Straw Using ¹³C NMR and Comprehensive GC × GC. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 4974–4985.

Nolte, M.W., Liberatore, M.W. Viscosity of biomass pyrolysis oils from various feedstocks. *Energy & Fuels* 2010, 24, 6601–6608.

Mante, O.D., Agblevor, F.A., 2014. Catalytic pyrolysis for the production of refinery-ready biocrude oils from six different biomass sources. *Green Chemistry*, 16, 3364-3377.

Oasmaa, A., Czernik, S., 1999. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils - State of the art for the end user. *Energy & Fuels*, 13, 914.

Okoroigwe, E.C., Li, Z., Kelkar, S., Saffron, C., Onyegegbu, S., 2015. Bio-oil yield potential of some tropical woody biomass. *Journal of Energy in Southern Africa*, 26 (2), 33–41.

Owusu, P.A., Banadda, N., Zziwaa, A., Seaya, J., Kiggundu, N., 2018. Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, 285–293.

Prasad, K.M., Mungavelh, S., 2020. Experimental investigation and kinetics of tomato peel pyrolysis: performance, combustion and emission characteristics of bio-oil blends in diesel engine. *Journal of Cleaner Production*, 254, 120115.

Quesada, L., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G., 2020. *Energy & Fuels*, 34 (2), 1781–1790.

Rahman, S., Hawboldt, K., Helleur, R., Macquarrie, S., 2018. Pyrolysis of waste plastic fish bags to useable fuel oil. Harris centre – MMSB waste Management Applied research fund.

Ren, S., Philip Yea, X.P., Borole, A.P., 2017. Separation of chemical groups from bio-oil water-extract via sequential organic solvent extraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 30-39.

Rotliwala, Y.C., Shah, J.A., Dhingra, N., Parekh, D.B., Parikh, P.A., 2013. Plastics/Biomass copyrolysis in an auger reactor: Physico-Chemical analysis of the products. 7th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (7th ISFR 2013) New Delhi, India, 23-26.

Lourentius, S., Setiyadi, A. Gunadhi, D. Reinaldo, Wijaya., G.A., 2019. Bio-oil from pyrolysis of pine fruit as renewable alternative energy: The effect of catalyst zeolite to pine fruit mass ratio and temperature on yield. *AIP Conference Proceedings* 2114, 060017.

Shah, S.A.Y., Zeeshan, M., Farooq, M.Z., Alimed, N., Iqbal, N., 2019. Co-pyrolysis of cotton stalk and waste tire with a focus on liquid yield quantity and quality. *Renewable Energy*, 130, 238-244.

Somrang, Y., 2011. Effect of operating conditions on product distributions and bio-oil ageing in biomass pyrolysis. Tesis Doctoral. Imperial College, London, UK.

Stedile, T., Beims, R.F., Ender, L., Scharf, D. R., Simionatto, E. L., Meier, H.F., Wiggers, V.R., 2019. Evaluations of distillation curves for bio-oil obtained from thermal

cracking of waste cooking oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 573-585.

Stegen, S., Kaparaju, P., 2020. Effect of temperature on oil quality obtained through pyrolysis of sugarcane bagasse. *Fuel*, 276, 118112.

Sugumaran, V., Prakash, S., Arora, A. K., Kapur, G.S., Narula, A.K., 2017. Thermal cracking of potato-peel powder-polypropylene biocomposite and characterization of products – Pyrolysed oils and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 405-414.

Supramomo, D., Kusriani, E., Yuana, H., 2016, Yield and Composition of Bio-oil from Co-Pyrolysis of Corn Cobs and Plastic Waste of HDPE in a Fixed Bed Reactor. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 95, 621-628.

Tanquilut, M.R.C., Genuino, H.C., Wilbers, E., Amongo, R.M.C., Suministrado, D.C., Yaptenco, K.F., Elauria, M.M., Elauria, J.C., Heeres, H.J., 2020. Biorefining of Pigeon Pea: Residue Conversion by Pyrolysis. *Energies*, 13, 2778.

Tiab, D., Donaldson, E.C., 2004. Density, Specific Gravity, and API Gravity. *Petrophysics*, 2, 773.

Volli, V., Singh, R.K., 2012. Production of bio-oil de-oiled cakes by thermal pyrolysis. *Fuel*, 96, 579-585.

Wang, J., Wei, Q., Zheng, J., Zhu, M., 2016a. Effect of pyrolysis conditions on levoglucosan yield from cotton straw and optimization of levoglucosan extraction from bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 294-303.

Wang, S., Wang, Y., Leng, F., Chen, J., 2016b. Stepwise Enrichment of Sugars from the Heavy Fraction of Bio-oil. *Energy & Fuels*, 30, 2233-2239.

Wang, Z.; Can, J.; Wang, J. 2009. Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84, 179-184.

WFCC-Worldwide Fuel Charter Committee. *World Wide Fuel Charter: Gasoline and diesel Fuel*. Sixth edition. Worldwide Fuel Charter Committee, ACEA, Auto Alliance, EMA, JAMA, 2019.

Williams, P.T., Nugranad, N., 2000. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, 25, 493-513.

Wright, M.M., Daugaard, D.E., Satrio, J.A.; Brown, R.C., 2010. Techno-Economic Analysis of Biomass Fast Pyrolysis to Transportation Fuels, *Fuel* 89, S2-S10.

Yousef, S., Eimontas, J., Striūgas, N., Tatariants, M., Abdelnaby, M.A., Tuckute, S., Kliucininkas, L., 2019. A sustainable bioenergy conversion strategy for textile waste with self-catalysts using mini-pyrolysis plant. *Energy Conversion and Management*, 196, 688-704.

Zhang, M., Chen, H.-P., Gao, Y., He, R.-X., Yang, H.-P., Wang, X.-H., Zhang, S.-H., 2010. Experimental study on bio-oil pyrolysis/gasificación. *BioResources*, 5 (1), 135-146.

Zhang, Q., Chang, J., Wang, T.J., Xu, Y., 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48, 87-92.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

**TRANSFORMACIÓN DE LOS RESIDUOS
DE INVERNADERO EN
BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS
DE INTERÉS**

**CONCLUSIONES
GENERALES**

CONCLUSIONES GENERALES

La presente Tesis Doctoral demuestra la viabilidad de distintas alternativas de valorización de un residuo proveniente del cultivo en invernadero, dándole una nueva utilidad al mismo, lo que presenta una doble ventaja desde el punto de vista económico y medioambiental.

El material biomásico residual nativo, sin ningún tratamiento, presenta algunos inconvenientes para su uso directo como combustible sólido, principalmente por el alto contenido en compuestos inorgánicos, lo que puede generar problemas operacionales durante su utilización. Como posible solución a este problema, el lavado con agua ha demostrado ser una alternativa atractiva y económica, con la que se consigue una reducción en el contenido inorgánico de hasta el 46% cuando el lavado se realiza a la temperatura de 80 °C.

Por otra parte, el proceso de torrefacción constituye una opción de pretratamiento para obtener un material con un mayor poder calorífico, siendo las mejores condiciones de operación para este material 263 °C y 15 min.

Además, el material biomásico ha demostrado tener capacidad para la retención de metales pesados como cobalto, presentes en disoluciones acuosas. Adicionalmente, el proceso de pirólisis mostró ser beneficioso para activar la capacidad adsorbente del material. La realización de una pirólisis del material a 450 °C, consiguió prácticamente duplicar la capacidad adsorbente del material nativo sin tratamiento previo.

También se realizaron ensayos de biosorción en continuo utilizando columnas de relleno, analizando los distintos parámetros operacionales. Se concluyó que los mejores resultados de porcentaje de retención se obtienen con un caudal de alimentación de 4 mL/min, una concentración inicial de metal de 25 mg/L y una altura de relleno de 11,5 cm.

Con objeto de mejorar la capacidad de biosorción del sólido, se probaron distintos tratamientos de activación. Los mejores resultados se obtuvieron con un

tratamiento con ácido cítrico, ya que fue el que produjo un mayor aumento de la capacidad adsorbente, además de ser el más económico y sencillo de los analizados.

Finalmente, este trabajo ha demostrado que es viable obtener un combustible líquido a partir del residuo mediante un proceso de pirólisis a temperaturas comprendidas entre 400 y 600°C. La temperatura de pirólisis no tiene un efecto notable sobre el rendimiento a productos, ni sobre las propiedades del bio-aceite obtenido. Sin embargo, la temperatura de 600 °C fue la que mostró un mayor rendimiento en producto líquido.

En general, el aceite obtenido mediante pirólisis del material residual, presenta un bajo contenido en cenizas y un pH ácido. Además, el bio-aceite obtenido a partir del material impregnado con cobalto mostró un mayor poder calorífico que el resto. En cuanto a su composición química, el bio-aceite obtenido a partir del residuo presentó, ácido acético, cetonas, fenoles y furanos como compuestos mayoritarios. Por su parte, la mezcla del material biomásico con plástico, produce algunas mejoras en las propiedades de bio-aceite obtenido mediante pirólisis, además de mostrar un mayor contenido en compuestos no oxigenados que el resto.

En definitiva, se puede concluir que en esta investigación se ha demostrado que, el material residual proveniente del invernadero puede ser empleado para distintos fines como su valorización energética o el empleo como biosorbente para la descontaminación de aguas con contenido en metales.