

UNIVERSIDAD DE GRANADA



FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

**VALORIZACIÓN DEL ORUJILLO
MEDIANTE TRATAMIENTOS
HIDROTÉRMICOS Y TÉRMICOS A NIVEL
INDUSTRIAL Y OBTENCIÓN DE
PRODUCTOS DE VALOR AÑADIDO**

TESIS DOCTORAL

presentada por

ÁNGELA MARÍA GÁLVEZ PÉREZ

Directores

Gabriel Blázquez García y Antonio Pérez Muñoz

Granada, 2023

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Ángela María Gálvez Pérez
ISBN: 978-84-1195-042-8
URI: <https://hdl.handle.net/10481/82539>

La doctoranda Ángela María Gálvez Pérez y los directores de la tesis Gabriel Blázquez García y Antonio Pérez Muñoz, garantizamos, al firmar esta Tesis Doctoral, que:

“El trabajo ha sido realizado por la doctoranda bajo la dirección de los directores de la tesis, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada.

En la realización del trabajo, se han respetado, hasta donde nuestro conocimiento alcanza, los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones”.

Granada, julio 2023

Doctoranda:

Ángela María Gálvez Pérez

Director/es de la Tesis:

Dr. Gabriel Blázquez García

Dr. Antonio Pérez Muñoz

El trabajo recogido en esta memoria ha sido realizado en el grupo de investigación “Concentración de Sólidos y Biorrecuperación” (RNM152) del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia y la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía. El trabajo se ha realizado gracias a un contrato de trabajo perteneciente al Programa de Joven Personal Investigador Financiado por el Programa Operativo de Empleo Juvenil.

AGRADECIMIENTOS

“No importa el destino, sino la compañía”, por eso quiero agradecer a todas aquellas personas que me han acompañado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Quiero agradecer, en primer lugar, a mis directores de Tesis Antonio Pérez Muñoz y Gabriel Blázquez García por brindarme la oportunidad de conocer este gran mundo de la investigación, por todo lo que me habéis enseñado y me habéis dejado aprender y por confiar en mí para poder realizar esta Tesis. Os doy las gracias también, por vuestra paciencia, por vuestra ayuda y por entender los diferentes caminos por los que me he decantado durante el desarrollo de esta investigación.

Quiero dar las gracias también a Mónica Calero por darme la oportunidad de entrar en el Grupo de Investigación RNM-152 y por prestarse siempre que la he necesitado brindándome su gran profesionalidad. También quiero agradecer a M^a Ángeles Martín por su gran ayuda, por todo lo que me ha enseñado y por todos los conocimientos y destrezas aportados en esta investigación.

También quiero dar las gracias a Luis Cuadros, por su ayuda y colaboración prestadas.

No podría olvidarme de darles las gracias a mis compañeros de laboratorio por su apoyo y atención, en especial a Irene por sus ánimos y su actitud para afrontar cualquier situación, de ella he aprendido que se puede hacer cualquier cosa, aunque no sepas, solo hay que intentarlo. Y a mis compañeros de despacho que han hecho que el tiempo trabajando en esta investigación sea mucho más ameno y divertido.

También quiero darle las gracias a todos mis amigos y amigas que me han apoyado desde cerca y desde la distancia y han permanecido a mi lado pese a dedicar la mayor parte de mi tiempo y atención a realizar esta Tesis.

A mis compañeros y compañeras del “Tolosa” y del “Machado”, en especial a Lidia por escucharme siempre que lo he necesitado y darme consejos como si fueran para ella misma.

A mis químicos, Pablo y Ana, que han entendido mejor que nadie lo que es trabajar en una investigación y siempre se han mostrado con buena actitud para darme ánimos para seguir y para ayudarme cuando lo necesitaba.

A María y Águeda por el optimismo y la fuerza que me han transmitido, y a Pepi por toda la ayuda y tiempo que me ha hecho ganar para dedicarlo a esta Tesis.

A mi familia por todo el ánimo y el apoyo recibido de parte de todos.

A mi abuelo cuyas ganas de ver el final me animaban a seguir escribiendo. Gracias por tu actitud, tus ánimos y tu gran voluntad de ayudarme, aun sabiendo que no podías. Jamás olvidaré lo que me dijiste aquel día: “Si fuera como doblar calcetines, ya te estaría ayudando”.

A Esteban, mi compañero de clase, mi amigo y ahora mi compañero de vida, gracias por con solo una mirada transmitirme la seguridad y la confianza de que estás conmigo en cualquier proyecto que me plantee, aun sabiendo cómo voy a enfrentarme a ello antes que yo. Gracias por toda tu paciencia, tu buen trato, tu respeto, la buena actitud y las buenas palabras que has tenido siempre conmigo, pero sobre todo

gracias por haber permanecido a mi lado apoyándome hasta el final de esta Tesis Doctoral.

A mi hermano Antonio Jesús que, pese a ser más pequeño, me ha demostrado una gran madurez y me ha ayudado a orientarme y guiarme haciéndome ver otras perspectivas que yo no era capaz de ver en los momentos difíciles que me he encontrado al realizar esta Tesis. Gracias por todo tu apoyo y tu afán de querer que hiciera esta Tesis lo mejor posible.

Por último, quisiera agradecerles a mis padres M^a Amparo y José Antonio todo su esfuerzo y trabajo para que pudiera llegar a donde estoy, todo su ánimo y fuerza para seguir adelante cuando el camino no me lo ponía fácil y todo su apoyo para que pudiera llegar al final de esta Tesis Doctoral. No tengo palabras para agradeceros todo lo que hacéis día a día por verme feliz y siempre llevaré presente la frase que me dijisteis un día: *“Sé tú e intenta ser feliz, pero, sobre todo, se tú”* para que a pesar de cualquier circunstancia no se me olvide quien soy. Gracias, sobre todo, a vosotros.

*“No te rindas por favor no cedas,
aunque el frío queme,
aunque el miedo muerda,
aunque el sol se ponga y se calle el viento,
aún hay fuego en tu alma,
aún hay vida en tus sueños,
porque cada día es un comienzo,
porque esta es la hora y el mejor momento”.*

RESUMEN GENERAL

La presente Memoria de Tesis Doctoral titulada: “Valorización del Orujillo Mediante Tratamientos Hidrotérmicos y Térmicos a Nivel Industrial y Obtención de Productos de Valor Añadido”. Se realizó con el objetivo principal de llevar a cabo una valorización íntegra del orujillo. Un residuo sólido procedente del proceso de extracción del alpeorajo mediante tratamientos químicos utilizando disolventes, como el hexano, para obtener el aceite de orujo de oliva crudo. Este residuo se produce en grandes cantidades, sobre todo en España y, aunque, su combustión se utilice para obtener energía en las propias extractoras, presenta diversos problemas de contaminación al superar el límite permitido de partículas liberadas a la atmósfera y emitir algunos compuestos como los benzopirenos, que se ha demostrado que son cancerígenos.

Por tanto, durante esta investigación se plantea como alternativa, el empleo de procesos que permitirán obtener productos de alto valor añadido del orujillo y el estudio de su valorización energética mediante pirólisis, gasificación y combustión. Para ello, esta tesis doctoral se ha dividido en una Introducción y cinco capítulos.

En la Introducción se realiza una revisión bibliográfica desde el origen del olivo y su cultivo hasta la utilización del proceso de elaboración de aceite de oliva más actual. Describiendo todos los productos, subproductos y residuos que se obtienen en la cadena de producción y sus aplicaciones. Posteriormente, se centra en el estudio de la caracterización del orujillo y en el estado del arte respecto a investigaciones recientes relacionadas con la valorización del mismo.

Los capítulos uno y dos se desarrollaron en paralelo, con los objetivos de extraer y determinar productos de valor añadido a partir de orujillo y de mejorar las propiedades energéticas de los sólidos obtenidos siguiendo un esquema de biorrefinería. Para ello, en primer lugar, se realizó un pretratamiento hidrotérmico con condiciones suaves (30 °C y 1h) para obtener un sólido adecuado sin polifenoles, extractos hidrosolubles ni precursores de alquitranes. Posteriormente, el sólido hidrolizado se sometió a una autohidrólisis para mejorar las extracciones de los productos de valor añadido basándose en un diseño de 12 experimentos resultado de combinar diferentes temperaturas (120, 140, 160 y 180 °C) y distintos tiempos de operación (30, 60 y 90 min).

A continuación, en el capítulo uno se analizaron e identificaron, mediante HPLC, los contenidos en sacáridos de cada una de las fracciones líquidas obtenidas en los experimentos de autohidrólisis y, por otro lado, se midió el poder calorífico de cada uno de los sólidos resultantes de la autohidrólisis. Mientras que, en el capítulo dos, se obtuvieron los contenidos en furfural y se analizaron e identificaron los contenidos en polialcoholes y polifenoles de cada una de las fracciones líquidas de la autohidrólisis. En ambos capítulos se ajustaron todos los resultados obtenidos en la autohidrólisis a un modelo neuro-borroso.

Además, en el capítulo dos, se llevó a cabo un proceso de extracción con el soxhlet utilizando acetato de etilo para comprobar qué tipo de polifenoles del orujillo se extraen con disolvente y cuáles se extraen con agua.

En el capítulo tres, se realiza un análisis termogravimétrico del orujillo con el tamaño de partícula seleccionado y se llevan a cabo experimentos de pirolisis, de combustión y de gasificación desde el 2%

al 18% de oxígeno. Los datos obtenidos se procesaron y se ajustaron mediante modelos cinéticos en los que se utilizaron tres ecuaciones independientes, debido a que en los tres casos se consideró el orujillo como un material formado por tres fracciones independientes (lignina, hemicelulosa y celulosa).

En el caso de la pirólisis, teniendo en cuenta el balance de masa de los productos y reactivos y el grado de conversión, las ecuaciones cinéticas asociadas a las reacciones, siguieron la ley de Arrhenius. En el caso de la combustión, se consideró necesario que el oxígeno se incluyera en la ley de descomposición en el modelo cinético propuesto puesto que, la presencia de oxígeno introduce nuevos procesos para la descomposición de cada fracción. El modelo cinético para la gasificación se basó en el mismo que el propuesto para la combustión, pero se cambiaron los parámetros dependientes del oxígeno según las proporciones introducidas.

En el capítulo cuatro, se consideró tanto orujillo crudo como hidrolizado para investigar experimentalmente: los impactos de la temperatura, la relación de equivalencia, el tiempo de contacto y la torrefacción mediante gasificación a bajas temperaturas. Para evaluar el desempeño de la gasificación se adoptaron como indicadores: los rendimientos de los principales productos del gas combustible, el poder calorífico inferior del gas combustible y la eficiencia del gas frío. El trabajo experimental se realizó en un reactor de lecho fijo.

Por último, en el capítulo cinco se hizo un estudio experimental de la gasificación del orujillo en una planta piloto de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica. Para investigar cómo influye la

relación de equivalencia y la temperatura de operación en el rendimiento del proceso y en la composición del gas obtenido.

OBJETIVOS Y SU JUSTIFICACIÓN

La producción de aceite de oliva se considera una de las industrias agroalimentarias de gran importancia económica. Sin embargo, aunque el procedimiento de elaboración del aceite de oliva haya ido evolucionando significativamente, algunos de los subproductos y residuos que se originan presentan un alto potencial de contaminación y provocan problemas medioambientales.

En este contexto, se han desarrollado y probado varias tecnologías que se ocupan principalmente de operaciones elementales, como floculación, ultrafiltración, tratamientos químicos, u operaciones combinadas, como centrifugación-ultrafiltración, compostaje y riego directo en tierras.

Sin embargo, estas técnicas se probaron principalmente a escala de laboratorio o de planta piloto y resultan tener varios inconvenientes como la contaminación del agua subterránea, el mal olor y la duración de la evaporación (limitada por la formación de la capa de aceite residual).

Por otro lado, parece ser que el tratamiento térmico de estos subproductos y residuos es una técnica prometedora para beneficiarse del contenido energético de los mismos. No obstante, su combustión libera partículas al medio ambiente que superan los límites establecidos.

Consecuentemente, esta Tesis Doctoral se centra en el estudio del orujillo, un residuo sólido que queda después de la extracción del aceite de orujo de oliva crudo mediante un proceso químico, empleando hexano como solvente. Este residuo contiene productos que se ha visto que podrían ser valorizables y de gran utilidad en la industria, además de, un

alto poder calorífico que lo hace útil para obtener energía. Por tanto, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el aprovechamiento integral del orujillo mediante el estudio de tratamientos hidrotérmicos y térmicos a escala de laboratorio, a escala piloto y a escala industrial, para obtener productos de valor añadido y mejorar las propiedades energéticas del sólido de partida.

Para alcanzar el objetivo principal se han desarrollado los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar el sólido para tres tipos diferentes de tamaño seleccionando el tamaño más apropiado para realizar la investigación.
- ✓ Estudiar el comportamiento hidrotérmico del orujillo con el tamaño de partícula seleccionado.
- ✓ Obtener líquidos valorizables con alto contenido en compuestos de interés y medios fermentables y a partir de las extracciones hidrotérmicas del orujillo.
- ✓ Obtener un sólido que pueda ser utilizado como adsorbente u otras aplicaciones industriales y con mejores propiedades que el orujillo de partida.
- ✓ Diseñar, desarrollar y analizar experimentos de autohidrólisis con diferentes tiempos y temperaturas de operación para obtener el sólido con las mejores propiedades.
- ✓ Estudiar los cromatogramas de los compuestos de interés obtenidos.

- ✓ Identificar los polifenoles, polisacáridos y polialcoholes obtenidos en los líquidos obtenidos en la autohidrólisis del orujillo.
- ✓ Ajustar los datos experimentales obtenidos en la autohidrólisis mediante modelos matemáticos sencillos y complejos.
- ✓ Realizar un análisis termogravimétrico con el sólido resultante de la autohidrólisis con las mejores propiedades, para hacer un estudio de la pirólisis, la gasificación y la combustión.
- ✓ Simular los datos obtenidos en los análisis termogravimétricos mediante modelos cinéticos de pirolisis, gasificación y combustión para encontrar los parámetros que ajusten los modelos cinéticos teóricos con los obtenidos experimentalmente, para comprobar los balances de materia.
- ✓ Simular la pirolisis, la gasificación y la combustión a escala piloto.
- ✓ Hacer un estudio de la gasificación del orujillo a escala industrial.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	35
1. ANTECEDENTES	35
2. IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA DEL OLIVAR	38
3. PRODUCCIÓN DEL ACEITE DE OLIVA	40
3.1. Proceso de elaboración del aceite de oliva en las almazaras.....	43
3.1.1. Eliminación y lavado	44
3.1.2. Trituración de aceitunas (Molturación o molienda)	45
3.1.3. Malaxación o batido.....	46
3.1.4. Extracción de aceite de oliva (Centrifugación sólido líquido).....	47
3.1.5. Clarificación (Centrifugación líquido-líquido).....	51
3.1.6. Decantación	52
3.1.7. Filtración.....	52
3.2. Proceso de elaboración del aceite de orujo de oliva crudo.....	53
3.3. Proceso de refinado del aceite de orujo de oliva	56
4. BALANCES DE MASAS DURANTE LA PRODUCCIÓN DEL ACEITE DE OLIVA	57
5. RESIDUOS EN LA INDUSTRIA OLEÍCOLA	61
6. APLICACIONES ENERGÉTICAS DE LA BIOMASA DEL OLIVAR EN ANDALUCÍA	69
7. BIOECONOMÍA CIRCULAR DEL OLIVAR.....	70
8. VALORIZACIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS DEL OLIVAR	73

8.1. Concepto de biorrefinería	74
8.2. Residuos del olivar como fuente de compuestos bioactivos	75
8.3. Composición química del orujillo	78
8.4. Compuestos bioactivos en el orujillo	82
8.4.1. Polifenoles	83
8.4.2. Polisacáridos y oligómeros	87
8.4.3. Polialcoholes	90
8.5. Pretratamientos del orujillo	92
8.5.1. Pretratamientos físicos	93
8.5.2. Pretratamientos químicos	94
8.5.2.1. Hidrólisis con ácidos concentrados	94
8.5.2.2. Hidrólisis con ácidos diluidos	95
8.5.3. Pretratamientos físico-químicos	95
8.6. Valorización energética	97
8.6.1. Tratamientos termoquímicos	98
8.6.1.1. Pirólisis	101
8.6.1.1.1. Torrefacción	102
8.6.1.2. Gasificación	103
8.6.1.3. Combustión	106
8.6.2. Valorización energética del orujillo	113
8.6.2.1. Pirólisis del Orujillo	114
8.6.2.2. Gasificación del Orujillo	115
8.6.2.3. Combustión del orujillo	115
BIBLIOGRAFÍA	119

**CAPÍTULO 1. EXPLOTACIÓN INTEGRAL DEL ORUJILLO
PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA EN UN ESQUEMA DE
BIORREFINERÍA 137**

1. INTRODUCCIÓN	137
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	139
2.1. Material de partida	139
2.2. Caracterización físico-química del orujillo.....	140
2.3. Pretratamiento hidrotérmico (lavado).....	140
2.3.1. Procedimiento de obtención de fracciones sólidas y líquidas del orujillo	140
2.3.2. Hidrólisis ácida cuantitativa.....	141
2.4. Extracción por presión hidrotérmica (autohidrólisis)	142
2.5. Posthidrólisis.....	143
2.6. Determinación de azúcares y oligómeros	143
2.7. Poder calorífico.....	145
2.8. Modelos matemáticos	145
2.8.1. Modelo neuro-borroso.....	145
2.8.2. Modelo polinomial	146
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	147
3.1. Resultados del pretratamiento hidrotérmico (lavado).....	147
3.1.1. Características físico-químicas del orujillo.....	148
3.1.2. Extracción de sacáridos en el pretratamiento hidrotérmico	149
3.2. Autohidrólisis.....	150
3.2.1. Extracción de sacáridos en la autohidrólisis	152
3.2.2. Extracción de oligómeros en la autohidrólisis	153

3.3. Resultado de los modelos matemáticos en la autóhidrolisis...	155
3.4. Poder calorífico.....	157
4. CONCLUSIONES.....	157
CAPÍTULO 2. PROCESO INNOVADOR Y ECOLÓGICO PARA EXTRAER POLIFENOLES, POLIALCOHOLES Y FURFURAL DEL ORUJILLO MEDIANTE UN ESQUEMA DE BIORREFINERÍA	197
1. INTRODUCCIÓN.....	197
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	199
2.1. Materia Prima	199
2.2. Pretratamiento hidrotérmico (lavado)	200
2.3. Medida de polifenoles.....	200
2.4. Medida de furfural	202
2.5. Medida de polialcoholes	202
2.6. Extracción de orujillo con acetato de etilo.....	203
2.7. Identificación de polifenoles en el líquido resultante	203
2.8. Tratamiento hidrotérmico a presión (autohidrólisis)	203
2.9. Posthidrólisis.....	204
2.10. Determinación de polialcoholoes, polifenoles y furfural.....	204
2.11. Modelos matemáticos	205
2.12. Modelo neuroborroso.....	205
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	206
3.1. Materia prima.....	206
3.2. Pretratamiento hidrotérmico (lavado).....	206
3.2.1. Extracción de productos de valor añadido en el pretratamiento hidrotérmico.....	207
3.2.2. Identificación de polifenoles extraídos	208

3.3. Resultados de la autohidrólisis	209
3.3.1. Productos de valor añadido obtenidos en la posthidrólisis	211
3.4. Resultados del modelo matemático en la autohidrólisis	213
4. CONCLUSIONES.....	214

CAPÍTULO 3. ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA PIRÓLISIS, GASIFICACIÓN Y COMBUSTIÓN DEL ORUJILLO TRATADO HIDROTÉRMICAMENTE..... 245

1. INTRODUCCIÓN	245
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	247
2.1. Materia prima.....	247
2.2. Tratamientos hidrotérmicos	248
2.2.1. Lavado.....	248
2.2.2. Extracción a presión (autohidrólisis).....	248
2.3. Hidrólisis ácida cuantitativa (HAC).....	248
2.4. Análisis termogravimétrico.....	249
2.4.1. Modelo cinético de pirólisis.....	250
2.4.2. Modelos cinéticos de gasificación y combustión	251
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	253
3.1. Tratamiento hidrotérmico	253
3.2. Caracterización química	254
3.3. Orujillo tratado a 30°C	254
3.3.1. Estudio de la pirólisis	254
3.3.2. Estudio de la gasificación.....	256

3.3.3. Estudio de la combustión	257
3.4. Orujillo tratado a 70°C	257
3.4.1. Estudio de la pirólisis	257
3.4.2. Estudio de la gasificación.....	258
3.4.3. Estudio de la combustión	259
3.5. Orujillo tratado a 140 °C	260
3.5.1 Estudio de la pirólisis	260
3.3.2 Estudio de la gasificación.....	261
3.3.3. Estudio de la combustión	262
3.5. Parámetros cinéticos	263
4. CONCLUSIONES	264
CAPÍTULO 4. INVESTIGACIÓN SOBRE LA GASIFICACIÓN DE ORUJILLO A BAJAS TEMPERATURAS.....	339
1. INTRODUCCIÓN	339
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	342
2.1. Preparación del material.....	342
2.2. Experimentos de gasificación	345
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	349
3.1. Efecto de la temperatura de operación y el ratio equivalente en las producciones de carbón, alquitrán y gas	349
3.2. Efecto del tiempo de contacto en la composición molar de los principales componentes del gas.....	351
3.3. Efecto de la temperatura y el ratio equivalente en el rendimiento de los mayores componentes del gas.	353

3.4. Efecto de la temperatura y el ratio equivalente en el rendimiento del gas frío (CGE).....	355
3.5. Efecto de la temperatura y el ratio equivalente en los valores máximos del poder calorífico (LHV_{max}).....	355
3.6. Efecto de la torrefacción del orujillo hidrolizado (HOC) en su gasificación	356
3.7. Gasificación del orujillo usado como biosorbente.....	357
4. CONCLUSIONES.....	357
CAPÍTULO 5. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DEL ORUJILLO EN UNA PLANTA PILOTO DE LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	
411	
1. INTRODUCCIÓN.....	411
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	414
2.1. Descripción de la planta piloto de gasificación en lecho burbujeante	414
2.1.1. El sistema de alimentación del agente o los agentes gasificantes.....	416
2.1.2. El sistema de alimentación de los sólidos.....	416
2.1.3. El reactor de gasificación y el horno eléctrico.....	417
2.1.4. El sistema de depuración de los gases de gasificación ...	417
2.1.5. Los sistemas de monitorización y control.....	418
2.2. Descripción del procedimiento operacional	419
2.2.1. Pasos previos.....	419
2.2.2. Etapa de gasificación.....	420
2.2.3. Enfriamiento y desconexión de la planta	421

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	421
3.1. Resumen de los ensayos experimentales y los principales resultados obtenidos.....	421
3.2. Influencia de la temperatura de operación y la relación de equivalencia (RE)	422
3.2.1. Efecto de la temperatura y la RE en la eficiencia de gas frío.	422
3.2.2. Efecto de la temperatura y la RE en la composición del gas.	425
3.2.3. Efecto de la temperatura y la RE en el poder calorífico inferior del gas y el caudal de gas obtenido.	429
3.2.4. Efecto de la temperatura y la RE en la producción de CO, H ₂ y CH ₄	430
3.2.5. Efecto de la temperatura y la RE en la producción de gas.	433
4. CONCLUSIÓN	434
5. BIBLIOGRAFÍA	436

**VALORIZACIÓN DEL ORUJILLO MEDIANTE
TRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS Y TÉRMICOS A NIVEL
INDUSTRIAL Y OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR
AÑADIDO**

INTRODUCCIÓN GENERAL



INTRODUCCIÓN GENERAL

1. ANTECEDENTES

Uno de los árboles plantados más antiguos de nuestro mundo es el olivo, que pertenece a la familia Oleaceae y al género *Olea* (Figura 1). En Europa predomina la especie *Olea europea*, dentro de la cual existen seis subespecies que se distinguen por la zona geográfica donde se encuentran. Su fruto es la aceituna, una drupa ovalada jugosa y muy aceitosa, de 1 a 3,5 cm de largo, según la variedad. El progenitor exacto de este árbol no se conoce con precisión, pero se cree que son las *olea silvestris* de *oleaster* que todavía se cultivan de forma silvestre en el sur de Europa y el norte de África. También se piensa que este árbol es una evolución de la *olea chrysophylla*, que creció en Etiopía, Kenia, Uganda y áreas vecinas. Otros creen que el olivo se originó en África (Etiopía, Egipto), como resultado del primer cultivo sistemático de estos árboles, y desde allí se distribuyeron a Chipre, Marruecos, Argelia, Túnez y otros lugares (Elkhouly & Negm, 2021; Vidal Castro, 2019).

A España no se sabe exactamente cuando llegó el cultivo del olivo, pero las teorías más aceptadas lo atribuyen a los fenicios o los griegos. Sin embargo, no se hizo prominente hasta la llegada de Escipión (211 a.C.). Posteriormente, durante el periodo romano se comenzó a comercializar el aceite elaborado a partir del cultivo de las aceitunas a lo largo y ancho del Imperio Romano de Occidente, aunque la mayor parte se dirigía a Roma. Este comercio creciente del aceite de oliva hispano hizo que el cultivo del olivo se expandiera a todo el valle del río Betis (río Guadalquivir, actualmente), por lo que se construyeron almazaras en

medio de los olivares y se establecieron negocios de ánforas a lo largo de las orillas de los ríos Guadalquivir y Genil.



Figura 1. *Olea europaea*, olivo

También hay indicios del cultivo del olivo durante el periodo visigodo, cuando creció de forma significativa. No obstante, existen otras referencias que atribuyen la abundancia y extensión del olivar por el valle del Guadalquivir en los inicios del periodo árabe (International Olive Council, 2012). Sin embargo, según la obra *Agricultura General* de Alonso de Herrera la extensión del cultivo de aceitunas en España destacó en la primera mitad del siglo XVI. Hecho que se ve confirmado por los restos de olivares encontrados hoy en día por todo el país y por los olivos antiguos que crecen solos o en grupos dispersos e irregulares. Aunque, no fue hasta el siglo XIX con la construcción de la red ferroviaria, cuando se completó el mapa del olivo actual de España (International Olive Council, 2012).

Introducción general

Esta continua expansión histórica del cultivo del olivo ha marcado el paisaje, la economía y la cultura de España, haciendo al aceite de oliva especialmente importante en la región de Andalucía (Fernández-González et al., 2019).

Hoy en día, el cultivo del olivo es importante para la economía rural, el patrimonio local y el medio ambiente, con una profunda trascendencia cultural, social y medioambiental. Además, es la principal fuente de empleo y actividad económica en muchas regiones productoras, y ha dado forma al paisaje en estas áreas, (como puede apreciarse en la Figura 2), durante muchos siglos. Es por ello, que el aceite de oliva también es conocido desde hace mucho tiempo en todo el mundo y ampliamente apreciado por sus propiedades nutricionales y por ser esencial para la salud y la dieta (Kalderis & Diamadopoulos, 2010; Quesada et al., 2018b).



Figura 2. Olivar de Andalucía.

Por tanto, el crecimiento de la industria de la aceituna y los crecientes niveles de aceite de oliva consumidos en todo el mundo podrían explicarse por la progresiva conciencia sobre la salud de la sociedad actual más cosmopolita (Elkhouly & Negm, 2021).

2. IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA DEL OLIVAR

El Consejo Oleícola Internacional estimó la producción mundial media de aceite de oliva en 3,67 millones de toneladas en el año 2019/2020 (Farah et al., 2022). Esta producción y los volúmenes de ventas de aceite de oliva están aumentando en todo el mundo, particularmente en los países mediterráneos, y se espera que un mercado global registre una tasa de crecimiento promedio compuesto (CAGR) de más del 3% durante el período 2019-2023, impulsado principalmente por el aumento de la demanda y el consumo asociado a los beneficios para la salud del aceite de oliva (Durante et al., 2020).

Por tanto, la producción de aceite de oliva es un sector agrícola muy importante sobre todo en Europa, pues la Unión Europea es el principal productor mundial (representa el 80% y consume el 70%) del aceite de oliva del mundo (Kalderis & Diamadopoulou, 2010). Esta producción está principalmente localizada en países y zonas ribereñas del área mediterránea, que presentan alrededor del 97% de la superficie mundial de cultivo de olivos, lo que se estima en aproximadamente 10.000.000 ha con una cantidad de 800 millones de olivos, por lo que tiene una relevancia considerable para la economía de estos países (Gálvez-Pérez et al., 2021; Kalderis & Diamadopoulou, 2010).

Entre ellos, España es el mayor productor de aceite de oliva del mundo. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) España alcanzó el 30,6% de la producción mundial total en el 2019 (Faostat, 2019). Esto representa casi 6 Mt de aceitunas, principalmente utilizadas para producir aceite de oliva y teniendo en cuenta que aproximadamente solo el 20 % de la fruta se

Introducción general

extrae en forma de aceite, el residuo húmedo es el componente principal (Agencia Andaluza de la Energía, 2020a; Martín-Lara et al., 2019; Monedero et al., 2021).

No obstante, su producción se concentra, sobre todo, en Andalucía, que será la principal región productora, con unas previsiones de producción del 86% de todo el aceite de oliva a nivel nacional y del 44% a nivel mundial. Además, la superficie de aceituna para almazara ha experimentado un aumento progresivo en los últimos años (93.600 ha en 10 años), superando actualmente los 1,5 millones de hectáreas (Fernández-González et al., 2019).

Como resultado, por cada tonelada de aceitunas procesadas, se producen aproximadamente 0,27 toneladas de aceite de oliva y 0,73 toneladas de orujo graso. Luego, de cada tonelada de orujo graso se extraen 0,27 toneladas de orujillo. En España, una campaña media genera alrededor de 3.000.000 toneladas/año de orujo graso con una humedad aproximada del 60-65% y alrededor de 810.000 toneladas/año de orujillo (Quesada et al., 2018b).

Por tanto, esta industria genera una gran cantidad de subproductos y desechos, incluidos residuos de poda, hojas, orujo, orujillo, alpeorujo y huesos. Si bien, existen algunas plantas energéticas que utilizan el orujillo como combustible, para muchos de ellos no existe un uso alternativo y en otros casos, este tipo de residuos genera problemas en su manejo. Por ello, se están investigando nuevas propuestas de valorización (Durante et al., 2020; Pérez et al., 2018).

3. PRODUCCIÓN DEL ACEITE DE OLIVA

El aceite de oliva se define como el “aceite obtenido del fruto del olivo (*olea europaea*), a diferenciar de los aceites obtenidos mediante disolventes o procesos de reesterificación, así como de cualquier mezcla con otros aceites (Elkhouly & Negm, 2021).

La agroindustria del olivar pertenece a la “Industria de la alimentación”, según la Clasificación Nacional de Actividades Económicas o CNAE. En ella se llevan a cabo diferentes actividades agroindustriales para producir aceite de oliva y fabricar otros aceites y grasas (Elkhouly & Negm, 2021; Subdirección General de Residuos et al., 2019).

En consecuencia, en primer lugar, se van a describir las distintas instalaciones en las que se llevan a cabo los diferentes procesos que se dan en la cadena de producción de esta industria y la derivada de cada proceso (Subdirección General de Residuos et al., 2019):

- ❖ Almazaras. Son instalaciones en las que el producto principal que se obtiene es el aceite de oliva virgen. En España se encuentran operativas 1826 almazaras aunque su número varía según la campaña. Estas se encuentran repartidas por toda España y entre sus fórmulas empresariales destacan dos: la Cooperativa y la Sociedad Limitada, S.L. En la Tabla 1, se recogen las almazaras existentes en España por Comunidades Autónomas y sus fórmulas empresariales más relevantes y se puede ver que en Andalucía es donde se concentra el mayor número de almazaras (Parras Rosa et al., 2021).

Tabla 1. Almazaras activas en España

Comunidad Autónoma	Tipo de Empresa			
	Cooperativa	SL	Otros	Total
Andalucía	393	293	162	848
Aragón	53	36	16	105
Baleares	1	6	7	14
Castilla La Mancha	120	101	37	258
Castilla León	10	5	4	19
Cataluña	101	44	44	189
Extremadura	61	47	27	135
Galicia		2	1	3
Madrid	6	9	7	22
Murcia	8	21	16	45
Navarra	10	8	1	19
País Vasco	2		2	4
La Rioja	10	6	5	21
Comunidad Valenciana	95	22	27	144
Total	870	600	356	1826

- ❖ Extractoras. En ellas el producto principal obtenido es el aceite de orujo de oliva crudo a partir del orujo graso, que se obtiene como subproducto en las almazaras. En España existen 64 extractoras activas, 41 de las cuales se encuentran en Andalucía. En la Tabla 2 se pueden ver estos datos, así como el número de extractoras existentes en el resto de Comunidades Autónomas y sus fórmulas empresariales más representativas. Por lo general, las extractoras suelen localizarse cerca de las almazaras o las empresas que le suministran el alpeorujo para que la rentabilidad del transporte sea viable (Parras Rosa et al., 2021).

Tabla 2. Número de extractoras existentes en España.

Comunidad Autónoma	Tipo de Empresa			Total
	Cooperativa	SL	Otros	
Andalucía	11	16	14	41
Castilla la Mancha	1	6	3	10
Cataluña	1	1	2	4
Extremadura	2	3	2	7
Murcia	-	1	-	1
Navarra	-	1	-	1
Total	15	28	21	64

- ❖ Refinerías. Donde se obtienen aceites de oliva refinados y aceites de orujo refinados. Mediante el refinado se mejoran y corrigen la acidez elevada, los sabores y olores no adecuados y el color y se homogeneizan las propiedades organolépticas del aceite de oliva. Además, se refinan los aceites de orujo de oliva crudos, pues para que ambos aceites puedan ser aptos para el consumo deben mezclarse con aceite de oliva virgen una vez refinados. En la Tabla 3 se recogen los datos del número de refinerías que existen en España, cuyo total es de 26 y todas ellas pertenecen a sociedades mercantiles: S.L., Sociedad Limitada; S.A., Sociedad Anónima; SAU, Sociedad Anónima Unipersonal y SLU, Sociedad Limitada Unipersonal (Parras Rosa et al., 2021).

Tabla 3. Número de Refinerías activas en España

Comunidad Autónoma	Tipo de Empresa				Total
	S.L.	S.A.	SAU	SLU	
Andalucía	5	10	1	1	17
Castilla la Mancha	3				3
Cataluña	2	1	1		4
Galicia	1				1
Navarra	1				1
Total	12	11	2	1	26

3.1. Proceso de elaboración del aceite de oliva en las almazaras

Desde hace cincuenta años, la extracción mediante prensa ha sido casi el único proceso de extracción de aceite de oliva utilizado. Aunque, para aumentar la capacidad y el rendimiento de extracción del aceite de oliva, así como para reducir la mano de obra, en 1970 se introdujo la extracción centrífuga continua de tres fases. Sin embargo, una desventaja de este proceso es el aumento del consumo de agua y el aumento de la cantidad de aguas residuales producidas, lo que ha resultado en el desarrollo de un sistema de extracción centrífuga en dos fases (Elkhouly & Negm, 2021; Kalderis & Diamadopoulos, 2010).

El aceite de oliva virgen se obtiene en las almazaras mediante procesos físicos tras la llegada de las aceitunas cosechadas. La forma de transporte y el tiempo de espera antes de la elaboración, son algunos de los factores que inciden en la calidad del aceite de oliva. Debido a que la acidez del aceite aumenta seriamente paralelamente al período de espera y hace que la calidad del aceite de oliva disminuya. Puesto que, se producen procesos de oxidación/fermentación ocasionados por el

efecto combinado de factores microbianos e internos y por daños mecánicos como la compresión de la fruta (Kalderis & Diamadopoulos, 2010).

En la Figura 3, se puede observar un esquema de los procesos que tienen lugar para elaborar el aceite de oliva en las almazaras, que se describen a continuación.

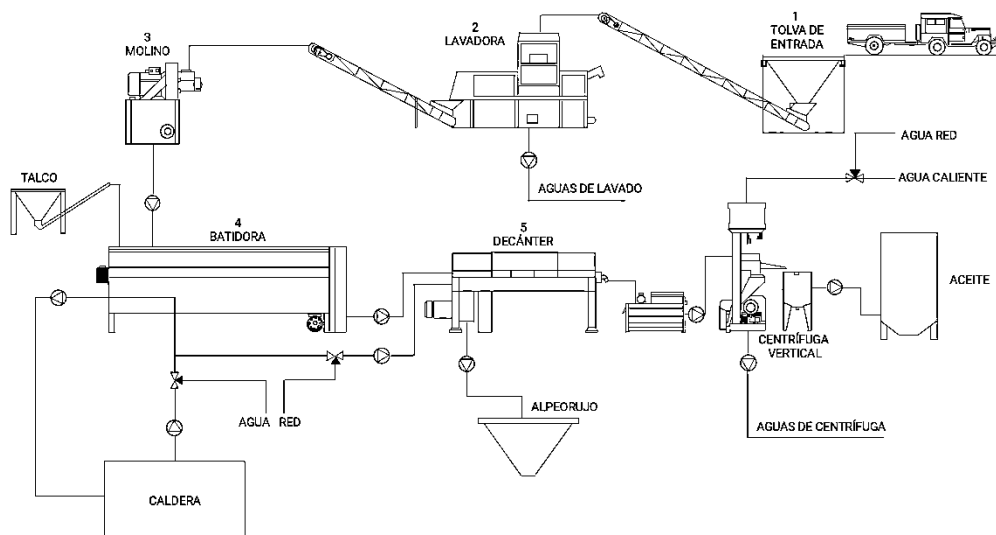


Figura 3. Esquema seguido en la elaboración del aceite de oliva en la almazara

3.1.1. Eliminación y lavado

Los frutos de la aceituna pueden estar contaminados con materiales vegetales, como hojas o ramas pequeñas, además de materiales minerales (tierra, polvo y hueso envueltos). Por lo que, las impurezas externas, incluso las de origen natural, mezcladas con las aceitunas, deben separarse para evitar efectos desfavorables sobre la calidad del aceite de oliva virgen, así como sobre la seguridad mecánica de los equipos de extracción de aceite de oliva. Esta eliminación se logra

Introducción general

mediante la eliminación de hojas y el lavado a máquina (Elkhouly & Negm, 2021).

Es necesario quitar las hojas para evitar el paso de la clorofila al aceite de oliva y porque le dan un sabor amargo que induce el deterioro del mismo. También es importante la separación de las aceitunas recolectadas del árbol de las que han caído al suelo, así como de cualquier fruta que haya sido dañada por congelación, plaga o granizo (Elkhouly & Negm, 2021).

El lavado de aceitunas se realiza generalmente reciclando el agua potable en la misma máquina de deshojado y se considera una operación higiénica que se realiza para la preservación de las características naturales y nutricionales del aceite. Este proceso ayuda a eliminar el polvo, la tierra, la arena, los fragmentos de piedra y cualquier contaminante mineral o metálico, ya que los materiales silíceos son dañinos para las partes metálicas de la trituradora y pueden desequilibrarlas y crear una situación peligrosa (Elkhouly & Negm, 2021).

3.1.2. Trituración de aceitunas (Molturación o molienda)

A continuación, se lleva a cabo el triturado de la aceituna, también conocido como molturación o molienda, utilizando muelas de granito (sistemas por presión tradicionales) o trituradoras metálicas (sistemas de centrifugación). Es un procedimiento muy importante porque conduce a incrementar la rotura de las células oleaginosas contenidas en las aceitunas y a partir de aquí, ya empieza a liberarse el aceite. Esta operación tiene por objeto romper las células de la pulpa y provocar la salida del aceite de las vacuolas de las células

parenquimáticas para su reunión en gotas más gruesas y permitir su separación (Elkhouly & Negm, 2021; Espínola Lozano, 1996; Vidal Castro, 2019).

Hoy día, en el sistema centrífugo de las almazaras, el proceso de trituración se logra mediante trituradoras metálicas, como martillos móviles o fijos, discos dentados, conos o rodillos. Estas trituradoras extraen aceite que tiene mayores cantidades de fenoles totales que el producido por el molino de piedra, pues en el sistema de presión mientras se amasaba la pasta de aceitunas, se reducía el contenido total de fenol en el aceite. La capacidad de trabajo de las trituradoras metálicas es alta y su efecto violento conduce a romper las células de la pulpa de la aceituna que contienen aceite y da una pasta de aceituna que, tras un adecuado proceso de malaxación, da lugar a una buena extracción de aceite (Elkhouly & Negm, 2021).

3.1.3. Malaxación o batido

La pasta de aceituna obtenida tiene que ser batida para que sea adecuada para el siguiente paso de separación del aceite, así como para mejorar el rendimiento de extracción del sabor. La malaxación consiste en una mezcla lenta y continua de la pasta de oliva para aumentar el porcentaje de aceite libre, lo que lleva a fusionar las gotas de aceite en gotas grandes. La eficacia de la malaxación depende de los parámetros reológicos de la pasta de aceituna y de los caracteres tecnológicos del proceso de malaxación, como el tiempo y la temperatura (Kalogianni et al., 2019).

Cuando la extracción del aceite de oliva se realiza mediante sistema de presión y la trituración de la fruta se logra mediante muelas

Introducción general

de granito, no se requiere la malaxación de la pasta de aceituna por dos razones: la lenta velocidad de rotación de las muelas no produce emulsión entre el aceite y otros constituyentes de la pasta de aceituna (líquida y sólida); el lento movimiento de la pasta de aceitunas durante el proceso de trituración de las muelas de granito da lugar a una malaxación parcial (Elkhouly & Negm, 2021).

3.1.4. Extracción de aceite de oliva (Centrifugación sólido-líquido)

La siguiente etapa es la centrifugación, en la que a través de la fuerza centrífuga se separan la fase líquida de la sólida, ya que la pasta de aceituna procedente del batido incluye sólidos, aceite y agua. Hace muchos años, el aceite de oliva se extraía de los frutos de la aceituna mediante molinos de presión. Recientemente se han desarrollado nuevos tipos de molinos, como los basados en centrifugación o en procesos de combinación entre filtración y centrifugación. En todos los sistemas, hay ciertos pasos constantes, como la alimentación, desmenuzado, lavado, triturado, batido, ya comentados y la separación del aceite de oliva (Elkhouly & Negm, 2021). A continuación, se describen los diferentes tipos de procesos que utilizan para extraer el aceite de oliva:

a) Prensa tradicional. Uno de los métodos de extracción de aceite de oliva más antiguos era el prensado tradicional. En este método se colocaba una capa de pasta de aceitunas (alrededor de 1,25 cm) sobre esteras filtrantes que se apilaban unas sobre otras, pudiendo alternarse con discos metálicos, luego se prensaban las esteras filtrantes y un orificio permitía que el jugo de aceituna exprimido saliera. Este método exigía mucho trabajo en comparación con los otros y podría producirse una contaminación microbiana que llevara a producir aceite de oliva con

defectos de oxidación y fermentación. Por tanto, la extracción de aceite de oliva mediante prensas tradicionales quedó obsoleta. En este sistema después del prensado hidráulico, se obtenía como producto aceite de oliva y como residuos se obtenía orujo graso, que es un sólido en forma de pasta, constituido por pulpa de aceitunas, piel, hueso y agua, y alpechín, un residuo líquido formado por las aguas de vegetación más el agua añadida al proceso (Elkhouly & Negm, 2021).

Este sistema permite obtener aceites excelentes (naturalmente dependiendo de la calidad del fruto), gracias a las bajas temperaturas a lo largo del proceso. Sin embargo, los principales inconvenientes para la aplicación práctica de este sistema son los elevados costes de mano de obra, la discontinuidad del proceso y los gastos inherentes al empleo de materiales filtrantes en condiciones óptimas (Espínola Lozano, 1996).

b) Filtración selectiva (proceso sinolea). Aunque se utilicen como métodos fundamentales el sistema tradicional de presión y el sistema continuo de centrifugación, se puede intercalar previamente, un mecanismo conocido como filtración selectiva que extraiga una parte considerable del aceite suelto obtenido en el batido. En este proceso la pasta de aceituna no sufre ninguna presión. Depende del principio de la diferente tensión superficial que presenta el aceite y las aguas de vegetación. Como la del aceite es menor, solo éste se adherirá al metal de todos los componentes de la pasta de oliva (aceite, partículas sólidas y agua). Las cuchillas del equipo se sumergen en la pasta de aceitunas, luego el aceite adherido se filtra de las cuchillas a un recipiente separado y deja el resto de frutos (incluyendo sólidos y agua). Esto da como resultado la producción de un aceite ligero de "producción libre" con unos parámetros de calidad incomparables. Esta complicada máquina

Introducción general

requiere una limpieza y reparación repetidas, además de una fuente de calor estable para obtener la temperatura adecuada de la pasta. La aparición de agua de fruta en el aceite podría considerarse un indicador del final de la extracción (Elkhouly & Negm, 2021; Espínola Lozano, 1996).

c) Decantadores centrífugos de dos y tres fases. Los decantadores modernos se reconocen como grandes centrífugas horizontales que liberan aceite de oliva en un corto período de tiempo a partir de los sólidos del fruto de la aceituna y el agua. La potencia centrífuga (centrifugado a ≈ 3000 r.p.m.) empuja los sólidos pesados hacia el exterior, mientras que el agua se empuja hacia el centro, además de mover el aceite hacia el interior. Los sistemas centrífugos trifásicos necesitan la adición de agua para facilitar el movimiento de la pasta de aceituna a través del decantador, pero este proceso provoca la pérdida de algunos componentes bioactivos responsables del sabor y antioxidantes (como los polifenoles). Este sistema se estableció en España en torno a los años 80 para aumentar la producción de aceite de oliva. En él se obtiene como producto principal aceite de oliva (fase oleosa) y como residuos orujo graso (fase semisólida) y alpechín (fase acuosa). Estas tres fases dan el nombre del sistema (Elkhouly & Negm, 2021).

No obstante, a principios de 1990 se produjo un nuevo gran sistema centrífugo, los decantadores de dos fases, que posee una alta velocidad de rotación en el eje horizontal. Este sistema separa el aceite de oliva de los sólidos de la fruta y el agua que salen juntos. No se requiere la adición de agua, o solo se requieren cantidades mínimas, lo que conduce a una mejor retención de los polifenoles. Los aceites de oliva extraídos por este sistema poseen niveles más altos de amargor,

fructuosidad, sabores verdes, pungencia y sabor en general (no tan dulce). No hay apenas aguas residuales, comparado con el sistema trifásico, al mismo tiempo las pocas aguas residuales tienen una demanda biológica de oxígeno notablemente menor, además, los residuos sólidos obtenidos son completamente húmedos y su manejo es difícil. En este sistema, que es el más usado en la actualidad en la mayoría de almazaras, se obtiene como producto principal, a la salida del decanter, aceite de oliva y como residuo orujo graso húmedo o alpeorujo con un gran contenido en humedad (alrededor al 60-70%). En este sistema no se origina alpechín. En España se opera con el sistema de centrifugación de dos fases en más del 90 % de las almazaras (Elkhouly & Negm, 2021).

En la Figura 4 se pueden ver las diferencias entre los tres sistemas más utilizados en las almazaras para producir aceite de oliva: prensado y centrifugación en dos y tres fases, así como las cantidades de agua fría o caliente que hay que añadir en cada uno, el producto principal y los residuos que se obtienen en cada sistema (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

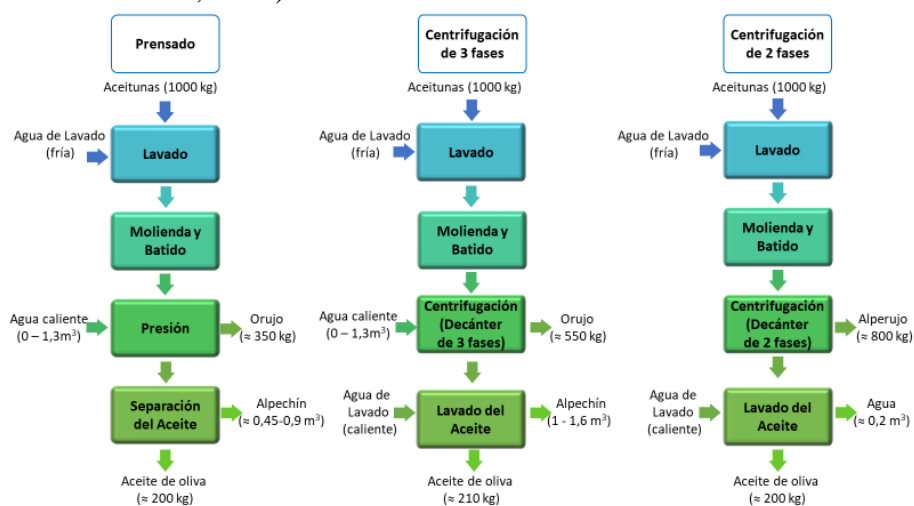


Figura 4. Esquema de los diferentes procesos que pueden utilizarse en las almazaras para producir aceite de oliva.

Introducción general

Como se ha comentado durante los diferentes procesos de producción de aceite de oliva dependiendo del sistema de extracción utilizado los residuos resultantes de almazaras pueden ser: orujo graso y alpechines en el sistema tradicional y el de tres fases y orujo graso húmedo en el sistema de dos fases, además de las hojas de olivo. Estos residuos de almazara podrían utilizarse para mejorar la productividad y la calidad del aceite de oliva (reciclaje de aguas residuales o como medio de producción de pectinasas), además de su transferencia a otros productos (como el té de hojas de olivo) o su uso como fuente de algunos compuestos orgánicos (Elkhouly & Negm, 2021).

3.1.5. Clarificación (Centrifugación líquido-líquido)

El aceite de oliva virgen que sale del decánter o centrífuga horizontal sigue conteniendo partículas sólidas y agua en suspensión por lo que, tiene que someterse a un proceso de limpieza (Elkhouly & Negm, 2021; Vidal Castro, 2019).

En primer lugar, es tamizado para eliminar las partículas sólidas y a continuación es introducido en un sistema centrífugo vertical donde se realiza una centrifugación líquido-líquido. Estas fases líquidas llegan a alcanzar una velocidad de 6500 r.p.m. Además, se adiciona un caudal de agua tibia para lograr un mejor aislamiento de las fases (Elkhouly & Negm, 2021; Vidal Castro, 2019).

La centrifugación vertical tiene una eficacia elevada para clarificar el aceite. No obstante, supone una fuente de reacciones oxidativas por el contacto del aceite con el aire y un mayor efecto de oxigenación comparado con las otras etapas de extracción. Lo que conlleva a que se oxiden los fenoles y a que se pierda una cantidad

elevada de antioxidantes con el agua adicionada en este proceso (Elkhouly & Negm, 2021; Vidal Castro, 2019).

Por tanto, una alternativa a la centrifugación vertical es poner una etapa de decantación (Elkhouly & Negm, 2021; Vidal Castro, 2019).

3.1.6. Decantación

Durante este proceso que dura unas semanas se reducen las impurezas y la humedad por la fuerza de gravedad. Sin embargo, al eliminar las impurezas de forma más lenta el aceite está más tiempo en contacto con la materia orgánica y se puede reducir la calidad del mismo. Esto conlleva a realizar una limpieza periódica de los decantadores para no incrementar su deterioro (Elkhouly & Negm, 2021; Vidal Castro, 2019).

3.1.7. Filtración

La filtración es la última etapa antes del almacenamiento y tiene una gran importancia, porque a partir de ella se obtiene el producto final para su envasado. En esta etapa, el aceite de oliva virgen se hace pasar a través de materiales porosos y se procede a eliminar el hueso de aceituna contenido en los orujos grasos (Elkhouly & Negm, 2021; Vidal Castro, 2019).

Actualmente, la mayoría de almazaras efectúa el deshuesado en la propia instalación utilizando métodos mecánicos. De esta forma pueden aprovecharlo como combustible o venderlo (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

3.2. Proceso de elaboración del aceite de orujo de oliva crudo

Se entiende por aceite de orujo de oliva crudo, según el Reglamento UE 1308/2013, el aceite obtenido de la extracción del orujo de oliva graso, procedente de las almazaras mediante tratamiento con disolventes (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

Como se ha comentado anteriormente, actualmente la mayoría de almazaras utilizan el sistema de dos fases por lo que la mayoría del aceite de orujo de oliva crudo provendrá de la extracción del orujo graso húmedo o alperujo. Este proceso se realiza en las extractoras y da comienzo con la llegada del orujo graso húmedo que es la materia prima (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

En primer lugar, se realiza la separación del hueso de aceituna del alperujo en el caso de que no se haya llevado a cabo en la almazara, pero como se ha mencionado, la mayoría de ellas suelen enviarlo deshuesado, por lo que se procede al secado del mismo. No obstante, los procesos de extracción del aceite de orujo de oliva crudo difieren dependiendo del tipo de extractora que se vaya a utilizar (Subdirección General de Residuos et al., 2019)

Por tanto, en la Figura 5 se muestran las distintas extractoras que existen en Andalucía, ya que cuenta con más del 50 % de las extractoras que hay en España. También se muestran tanto los productos como los residuos que se obtienen en cada proceso (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

El modelo a), representa extractoras que utilizan un método conocido como extracción en frío en el que únicamente usan procesos

físicos para obtener el aceite de orujo de oliva crudo “físico”. Para ello emplean centrifugación horizontal para extraer el aceite por la diferencia de densidad (Subdirección General de Residuos et al., 2019)

Las extractoras del modelo b), también utilizan la extracción en frío para obtener el aceite de orujo de oliva crudo, pero presentan secadero, con el que se consigue disminuir el porcentaje de humedad del orujo graso húmedo del 60-70% hasta el 3% obteniéndose orujo graso seco (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

Las extractoras del modelo c), son las que exclusivamente obtienen el aceite de orujo de oliva crudo mediante un proceso químico. Para ello, adicionan disolventes orgánicos como el hexano para extraer el aceite y posteriormente separan las diferentes fases por densidad. Mediante este método se obtiene aceite de orujo de oliva crudo “químico” y como residuo del proceso se obtiene orujillo.

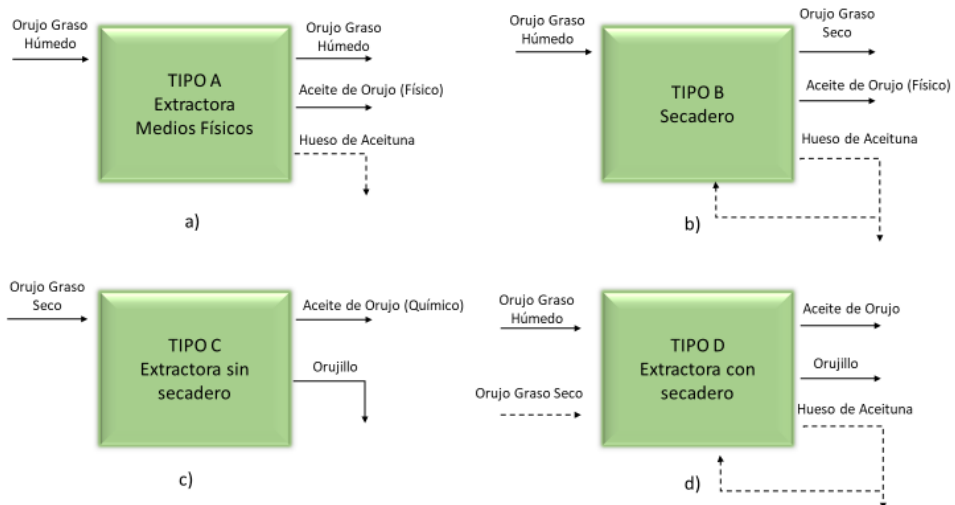


Figura 5. Diagrama de los tipos de extractoras existentes en Andalucía.

Introducción general

Un residuo sólido constituido por hueso, pulpa y piel, es decir, el resto orgánico y los restos de disolventes adicionados. Este residuo prácticamente no contiene aceite y su porcentaje en humedad es variable, aunque, suele estar en torno al 10% (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

En la Figura 6, se puede ver el diagrama correspondiente a las extractoras correspondientes al tipo c) (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

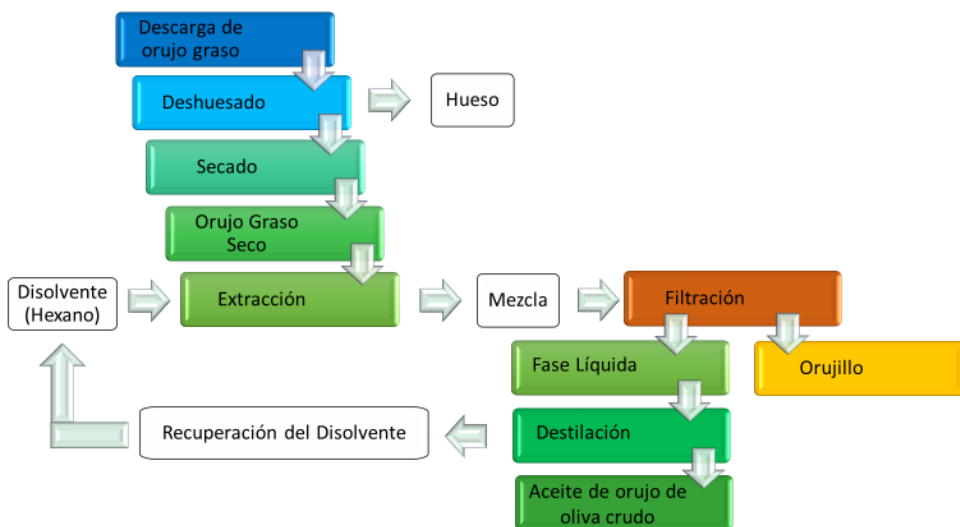


Figura 6. Diagrama de flujo del funcionamiento de las extractoras de tipo c).

Por último, las extractoras representadas por el modelo d), son las que utilizan la extracción utilizando métodos físicos y químicos por lo que en ellas, se obtienen ambos tipos de aceite de orujo de oliva crudo, el “físico” y el “químico”. Además, también cuentan con secadero, para realizar un secado del alperujo previo a la extracción. En ellas también se obtiene orujillo como residuo debido a la adición de los disolventes orgánicos. (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

Por tanto, en las extractoras el producto principal que se obtiene es el aceite de orujo de oliva crudo. Aunque se obtiene en unos porcentajes en torno al 2% del total de orujo graso que se introduce. Como residuos pueden obtenerse hueso de aceituna, en algunos casos y orujillo dependiendo del proceso de extracción que se emplee en la instalación (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

3.3. Proceso de refinado del aceite de orujo de oliva

Parte del aceite de oliva obtenido en las almazaras puede enviarse a las refinerías para obtener aceites de oliva refinados, aunque ya sea apto para el consumo humano (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

Sin embargo, el aceite de orujo de oliva crudo que se obtiene en las extractoras debe ser refinado para que pueda ser apto para el consumo humano. Mediante este proceso el aceite alcanza unas especificaciones concretas de color, olor, sabor y acidez incorporándole otros aceites de oliva virgen. Este proceso puede llevarse a cabo empleando métodos de refinado físico o químico y logra obtenerse un aceite de orujo de oliva apto para el consumo según el Consejo Oleícola Internacional (COI). En la Figura 7 se pueden ver los distintos aceites de oliva que se obtienen en los diferentes procesos descritos (Subdirección General de Residuos et al., 2019):

Introducción general

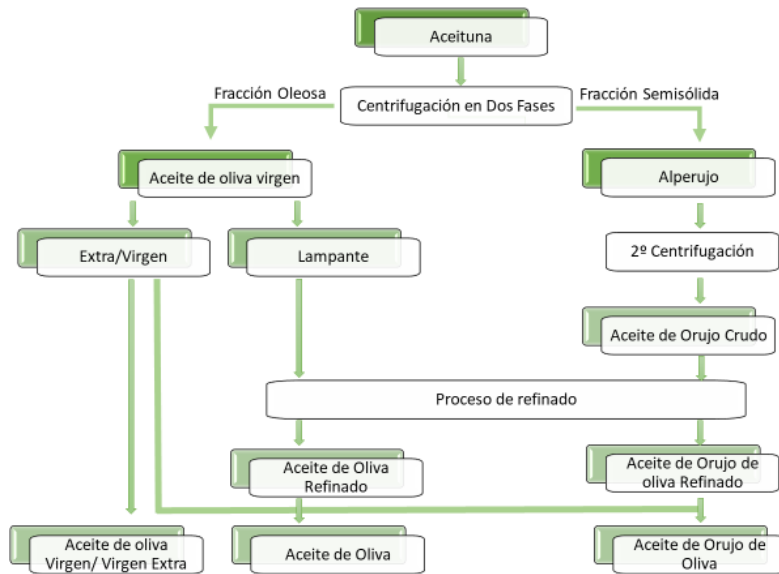


Figura 7. Tipos de aceite de oliva obtenidos durante el proceso de centrifugación en dos fases.

4. BALANCES DE MASAS DURANTE LA PRODUCCIÓN DEL ACEITE DE OLIVA

Una vez detallados el proceso de producción del aceite de oliva y los tipos de aceite que se pueden obtener, se procede a comentar la cantidad de materias necesarias para producirlo y que conforman el “input” y los residuos o subproductos obtenidos que constituyen el “output”, tanto de la almazara como de la extractora.

En la almazara, según el diagrama de la Figura 8, si se tiene en cuenta que en esta entra una tonelada de aceitunas al inicio del proceso y se agregan 160 L de agua para elaborar el aceite, se obtendrían las siguientes cantidades: 200 L de aceite de oliva virgen, 70 kg de hueso de aceituna (contenido en la pasta semisólida del orujo graso húmedo), 800 kg de orujo graso húmedo y 90 litros de aguas residuales, que corresponden al lavado del aceite porque el volumen de agua necesario

en la primera etapa de lavado y deshojado no se tiene en cuenta (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

Además, el diagrama también muestra los usos más comunes para los que se emplea el orujo graso húmedo actualmente (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

En cuanto a los valores obtenidos en la extractora, que se recogen en el diagrama de la Figura 9, todos los datos corresponden a porcentajes y el término AOOC quiere decir que es el aceite de orujo de oliva crudo total, es decir el extraído por métodos físicos y el aceite de orujo extraído por métodos químicos. Aunque los datos que corresponden al orujillo se refieren solo al método de extracción con disolventes químicos (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

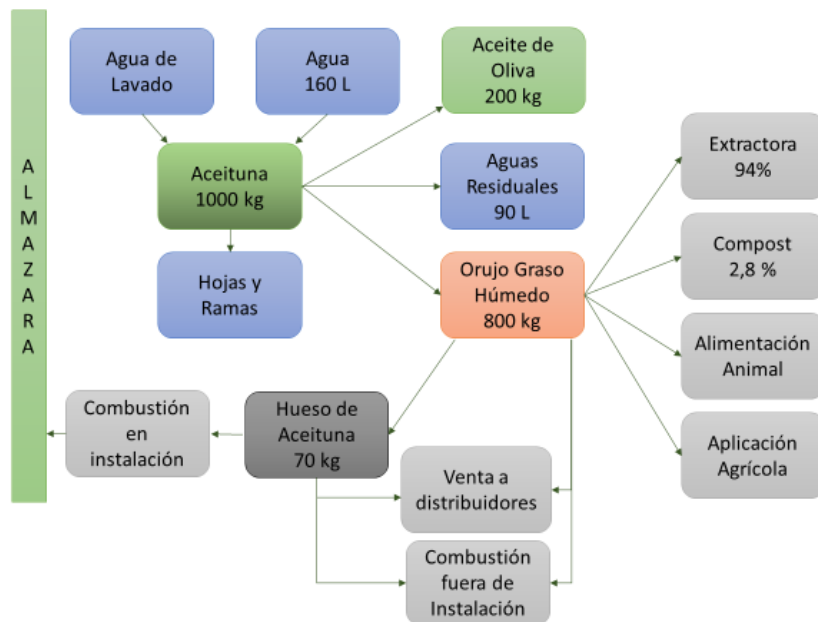


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso de producción de las almazaras.

Para calcular el balance de masas correspondiente al diagrama de la extractora (de la Figura 9) se parte de una cifra de 1000 kg de orujo

Introducción general

graso húmedo que procede de la almazara y constituiría el “input” en la extractora y al realizar la extracción se obtendrían las siguientes cantidades: 45 kg de hueso de aceituna, 660 L de residuos líquidos, 22 L en total de aceite de orujo de oliva crudo (11 L obtenidos mediante métodos físicos y 11 L obtenidos por métodos químicos) y 273 kg de orujillo procedentes de la extracción con disolventes químicos. La suma del total de productos y residuos corresponde con los 1000 kg de orujo graso húmedo del principio del proceso (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

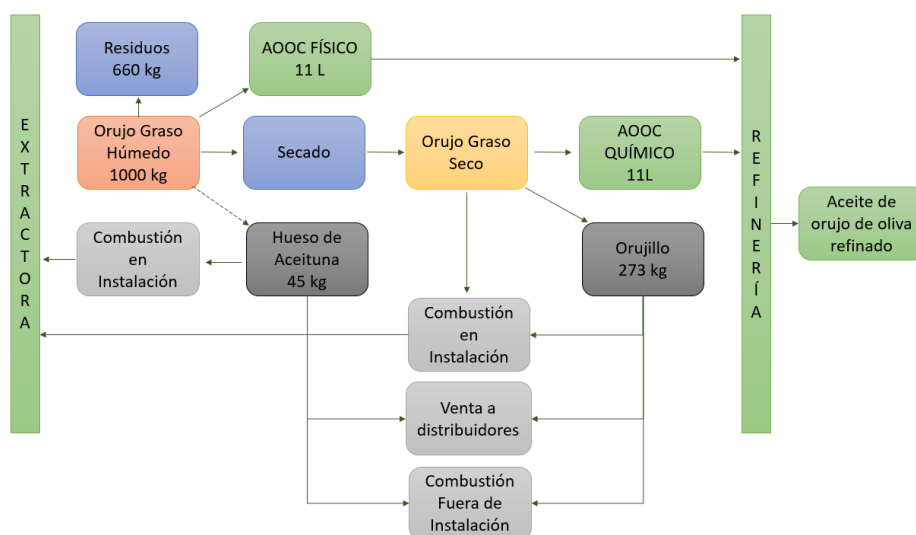


Figura 9. Diagrama de flujo del proceso de producción en las almazaras.

Según datos de la Agencia Andaluza de la Energía, en el año 2018 la producción de orujillo fue de 840.000 t/año, lo que representa un 27 % respecto a la cantidad de orujo graso húmedo. Estos datos también indican que: “en una campaña media en Andalucía se genera una cantidad que oscila entre los 1.200.000 y 1.450.000 t/año de orujillo”(Agencia Andaluza de la Energía, 2020a; Subdirección General de Residuos et al., 2019)

En el esquema de la Figura 10, se representa un resumen de los porcentajes de subproductos y residuos obtenidos como resultado final de ambos procesos.

El orujo y el orujillo se utilizan tanto en las plantas andaluzas de producción eléctrica como en el autoconsumo térmico de la propia industria oleícola cuyos consumos han ascendido a 630.054 toneladas en las plantas eléctricas y a 650.000 toneladas en la propia industria oleícola, cantidades que son variables dependiendo de la campaña (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

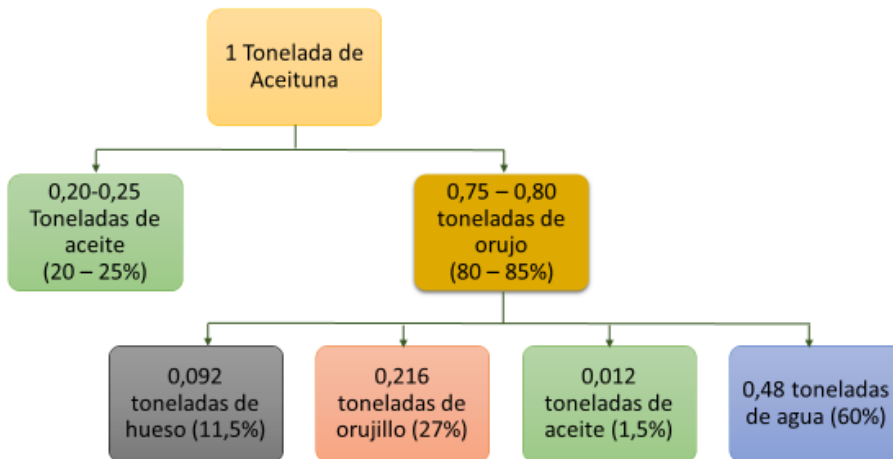


Figura 10. Resumen de las cantidades de productos y subproductos obtenidos en la almazara y en la extractora.

No obstante, los residuos derivados de esta industria pueden generar importantes impactos medioambientales relacionados con las emisiones industriales (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

En los apartados siguientes se van a comentar los principales problemas asociados a los residuos generados en la industria oleícola y sus aplicaciones.

5. RESIDUOS EN LA INDUSTRIA OLEÍCOLA

Según la Directiva (UE) 2018/2001 relativa al Fomento de uso de Energía procedente de Fuentes Renovables, la biomasa es la fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos de origen biológico procedentes de actividades agrarias, incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal, de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos, incluidos los residuos industriales y municipales de origen biológico (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

Para que un cultivo se considere con potencial o disponibilidad de biomasa debe presentar las siguientes características: (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

- Tener una densidad energética superficial elevada.
- No tener otros usos alternativos con viabilidad económica alta.
- Tener una superficie elevada de cultivo y estar relativamente concentrado.
- Su eliminación implica un coste para la empresa o agricultor.

Por tanto, los residuos también se pueden considerar biomasa y en concreto la presente Tesis se centrará en el estudio de un residuo agrícola procedente del olivar, el orujillo, ya mencionado anteriormente. Sin embargo, como se ha indicado en apartados anteriores en el proceso de elaboración del aceite de oliva se producen más residuos que igualmente se pueden utilizar como biomasa (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).


La cadena de valor del aceite de oliva en la Unión Europea genera un volumen aproximado de 10,5 millones de toneladas anuales de biomasa residual y subproductos, pues como se ha comentado, es la mayor productora a nivel mundial de aceite de oliva con una producción en torno a los 2,1 millones de toneladas, lo que supone un 68% de la producción mundial (López et al., 2018).


Entre estos subproductos y residuos se encuentran principalmente los restos de poda del olivo, el hojín, el orujo graso húmedo o alperujo, los huesos de aceituna y el orujillo u orujo extractado y seco. Esta biomasa generada en la industria oleícola se puede clasificar en dos grupos (Manzanares et al., 2017):

-La producida durante la explotación agrícola debido al proceso de poda del olivo, compuesta por las hojas (25% peso seco), ramas finas (50%) y madera de distinto grosor (25%) (Manzanares et al., 2017).

-La que se obtiene en las industrias del sector oleícola. En las almazaras se obtiene hojín y pequeñas ramas, orujo graso húmedo y hueso sin tratar. En las extractoras se obtiene el orujillo.

Las características y aplicaciones de estos subproductos y residuos son las siguientes (Manzanares et al., 2017):


 **Leña.** La autoconsumen los propios agricultores o la comercializan.

 **Poda de olivo.** Como media en una campaña se pueden generar unos tres millones de toneladas de poda al año (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b). Tradicionalmente los restos de poda son quemados a cielo abierto y no tienen ningún tipo de aprovechamiento para que no se propague el “barrenillo”. Aunque, la fracción fina o ramón también se

Introducción general

deposita en el suelo como abono (Manzanares et al., 2017). Sin embargo, en los últimos diez años el uso energético de la poda de olivo como combustible para obtener energía ha incrementado debido a la rentabilidad económica que adquieren las empresas que la comercializan, pero solo una cantidad pequeña de los restos de poda se usa como combustible en plantas generadoras de energía eléctrica o para usos con fines térmicos.(Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

No obstante, su uso actual solo alcanza el 30% de su potencial y en algunas zonas su aprovechamiento energético es inexistente, debido a que todavía existen zonas en las que no hay plantas de generación eléctrica con biomasa, por tanto, en ellas se sigue realizando la venta, quema o abono para el suelo, que es lo que puede permitirse el agricultor y en alguna ocasión también se ha utilizado para producir pellets (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

 **Hoja de olivo u Hojín.** Normalmente suele ser una mezcla de hojas de olivo y pequeñas ramas conocida como hojín. Se genera tanto en la explotación agraria mediante la poda de los olivos como en la limpieza de las aceitunas en la planta. La cantidad de hoja de olivo que se separa en el proceso de limpieza de la aceituna antes de la extracción del aceite suele ser el 8% de la aceituna molturada. Se emplea como alimento del ganado, aunque su uso es escaso debido al mal sabor que le aporta el zumo de la aceituna. También se emplea para producir compost y algunas empresas realizan pellets de hojín. Actualmente se utiliza como combustible en algunas plantas de generación eléctrica. No obstante, en algunas ocasiones se elimina mediante combustión (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b; Manzanares et al., 2017).

✚ **Hueso de aceituna.** El 15 % de la aceituna es hueso y el resto pulpa. Aunque hay que diferenciar el hueso que se genera en la producción del aceite de oliva del que proviene de las industrias de aderezo de aceituna. Estas últimas, deshuesan el 80% de la aceituna que procesan para comercializarla sin hueso y luego la venden a extractoras para que extraigan el aceite de orujo que contiene el “tapín”, es decir, parte de la pulpa que queda adherida al hueso (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).


Por otro lado, en la industria de obtención del aceite de oliva el 70 % del orujo se deshuesa tras la molturación y se obtiene hueso triturado en una cantidad en torno a 360.000 t/año (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

El hueso de aceituna se usa sobre todo para la obtención de energía. Tradicionalmente, el hueso de aceituna se utilizaba como combustible en las propias industrias oleícolas, almazaras y extractoras y en otros sectores, pues el hueso de aceituna presenta un poder calorífico de 4500 kcal/kg en base seca, una humedad media del 15 %, granulometría uniforme y bajas emisiones de partículas en su combustión, características que lo hacen un buen combustible y ser adecuado para usos térmicos tanto para el sector industrial como para el doméstico (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b; Manzanares et al., 2017).

En la actualidad, como ha mejorado la tecnología de los equipos respecto al rendimiento, al control de emisiones y al manejo, se está empleando cada vez más en aplicaciones térmicas como biocombustible. Además, ha mejorado la calidad del combustible debido a la implantación de la norma UNE 164003 (Biocombustibles sólidos.

Introducción general

Especificaciones y clases de biocombustibles. Huesos de aceituna). Establecida para minimizar las emisiones a la atmósfera y optimizar su combustión (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

 **Orojo graso húmedo o alperujo.** Es un subproducto generado en la obtención de aceite de oliva, que consiste en una pasta semisólida formada por pulpa de aceituna, hueso, piel y agua proveniente de la aceituna molturada a la que se le ha extraído el aceite de oliva. Se caracteriza por presentar un olor fuerte, tener pH ácido, una concentración alta en potasio, altos niveles de materia orgánica (lignina, celulosa y hemicelulosa) y de compuestos fenólicos y un contenido elevado en humedad que varía en torno al 60-65% (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

Por cada tonelada de aceitunas procesadas se obtienen entre 0,20-0,25 toneladas de aceite de oliva y ente 0,75-0,80 toneladas de orujo. Por tanto, en una campaña media se pueden generar unas 4.500.000 t/año de orujo graso húmedo (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

Debido a la textura pastosa que presenta es difícil su transporte y tratamiento, por lo que existen problemas para gestionar los grandes volúmenes que se obtienen y en periodos de tiempo cortos, lo que dificulta también su valorización. Por tanto, el orujo obtenido en las almazaras se almacena en balsas para un procesado posterior (Subdirección General de Residuos et al., 2019).

En la actualidad las principales aplicaciones que tiene el orujo graso húmedo, obtenido en las almazaras son (Subdirección General de Residuos et al., 2019):


-La extracción del aceite de orujo de oliva en las extractoras, debido a su contenido bajo en aceite.

-La combustión en las propias instalaciones, para ello previamente debe ser secado hasta que la humedad sea del 40%. En Andalucía el 30 % de orujo graso generado se utiliza para obtener energía eléctrica mediante su combustión.

-La elaboración de compost, cuya producción anual en Andalucía es de unas 100.000 t/año.

-Aplicación en suelos agrícolas

-Alimentación animal

 **Orujillo.** Es la biomasa obtenida del orujo de dos o tres fases una vez deshuesado parcialmente, reducida la humedad en secaderos tipo trómel y desengrasado en plantas de extracción físico-química es decir, el orujillo es el subproducto sólido que queda tras la extracción de aceite de orujo de oliva crudo utilizando un proceso químico en el que se emplean disolventes orgánicos como el hexano (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b; ANEO (Asociación Nacional de Empresas de Aceite de Orujo), 2023)

El reciclaje de este y los demás subproductos de la aceituna mencionados es de gran interés ya que su almacenamiento provoca graves problemas desde el punto de vista medioambiental, social y económico (Martín García et al., 2003).

Por lo general, el orujillo se utiliza como combustible biomásico en calderas industriales para producir energía térmica y eléctrica, generando vapor para el proceso. En las plantas de combustión el orujillo

Introducción general

es la materia prima junto con otros biocombustibles o residuos forestales. Sin embargo, como resultado de las altas temperaturas alcanzadas en la combustión se producen benzopirenos, que representan un riesgo para la salud (Callejo et al., 2010).

En las extractoras el orujillo se emplea para el secado del orujo graso húmedo antes de la extracción química. Para ello, se emplean trómeles rotativos que utilizan aire caliente generado en un horno que, al no tener un buen rendimiento energético, incrementa las emisiones de partículas a la atmósfera, que sobrepasan los límites establecidos si no se aplican sistemas de captación adecuados. Algo similar es lo que ocurre en las almazaras al utilizar hueso de aceituna para calentar el agua en calderas, que al tener potencias medias-altas y emplear hueso con una humedad en torno al 40-45% y que contiene pulpa y finos, el rendimiento energético no es bueno y se producen emisiones de partículas a la atmósfera (Agencia Andaluza de la Energía, 2020c).

En ocasiones, el secado en las extractoras se hace mediante cogeneración con gas natural, que se caracteriza por tener unas bajas emisiones de partículas y una mayor eficiencia energética y supone un autoconsumo de orujillo menor que puede estar disponible para otras aplicaciones (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b). También, el orujillo no utilizado en Andalucía suele exportarse a otros países (ANEIO (Asociación Nacional de Empresas de Aceite de Orujo), 2023).

Sin embargo, el uso de orujillo para el secado tiene como inconvenientes una elevada emisión de partículas, que sobrepasan los límites establecidos si no se aplican sistemas de captación adecuados, y la producción de benzopirenos (que representan un riesgo para la salud) como resultado de las altas temperaturas alcanzadas en la combustión.

Por el contrario, la cogeneración con gas natural se caracteriza por unas bajas emisiones de partículas y una mayor eficiencia energética (Callejo et al., 2010).

Debido a su alto potencial de contaminación, el buen manejo integrado de estos subproductos ha sido señalado como un desafío real por parte del sector profesional de la aceituna, así como de los actores a cargo de la protección y preservación del medio ambiente, por lo que se siguen estudiando diferentes aplicaciones (Azzaz et al., 2020).

En la última década se ha exportado en grandes cantidades a Europa para combustible de calderas industriales, en sustitución de otros combustibles fósiles, porque facilita el cumplimiento del pacto de Kioto en cuanto a emisiones de CO₂ (ANEQ (Asociación Nacional de Empresas de Aceite de Orujo), 2023).

También, suele utilizarse para alimentación animal, aunque presenta un nivel umbral en su uso como alimento para el ganado, puesto que el ganado ovino resulta sensible a cantidades elevadas de orujillo debido a su composición (Biolucas, s. f.).

En la actualidad, la valorización de la biomasa del olivar está generando empleo y actividad económica. Como se ha comentado los usos mayoritarios de ésta son para fines energéticos, en menor medida para producir compost y alimentación animal y muy minoritariamente para obtener productos de valor añadido (Manzanares et al., 2017).

Otras investigaciones han estudiado la posibilidad de obtener productos como el biodiésel con el uso de enzimas lipasas u otros medios, por ejemplo, el bioetanol o bioplásticos e incluso productos para el sector farmacéutico (Manzanares et al., 2017).

producción del aceite de oliva, han pasado de ser un problema medioambiental en la década de los 80 a ser recursos cuyo destino principal es el aprovechamiento energético y el compostaje, convirtiendo a Andalucía en el líder mundial en este campo. En este sentido, Andalucía cuenta con varias plantas de gasificación de poda de olivar e instalaciones de gasificación y cogeneración integradas en extractoras que utilizan orujillo, hueso de aceituna y podas de olivo, siendo la potencia total obtenida con biomasa en Andalucía de 257,5 MW según la Agencia Andaluza de la Energía 2020, y la mayor parte procede del orujillo (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

No obstante, Andalucía tiene una biomasa disponible de 5,6 millones de toneladas lo que supondría un potencial de generación de energía de 3,3 millones de MWh, por tanto, se podría aumentar aún más el aprovechamiento energético relativo a la biomasa del olivar (Berbel & Delgado-Serrano, 2018).

En el resto de la UE el aprovechamiento energético sigue siendo menor y las aplicaciones en compostaje y en el campo tienen una mayor presencia, por lo que siguen sin resolverse los problemas que se han solucionado en Andalucía y en España (Berbel et al., 2018).

7. BIOECONOMÍA CIRCULAR DEL OLIVAR

Tanto la Bioeconomía como la Bioenergía tienen como objetivo combatir grandes problemas de nuestra sociedad, como el rápido agotamiento de los recursos, el aumento de la población mundial, la dependencia energética del exterior, la presión sobre el medioambiente y el cambio climático, que hacen indispensable un cambio en la forma

Introducción general

de gestionar los recursos biológicos mediante el buen desarrollo de la Bioeconomía (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

Por Bioeconomía circular se entiende como una economía que se basa en el empleo sostenible de la biomasa para complacer las necesidades de una población creciente en alimentos, materiales y energía y su base es la biomasa como fuente de carbono (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

En este sentido, la Bioeconomía sitúa a la biomasa como fuente de energía renovable y de carbono actuando como precursora de diferentes productos energéticos y no energéticos (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b).

Por ello, se han propuesto planes y estrategias para establecer una Bioeconomía circular en Europa, España y Andalucía. Entre las que se destacan las siguientes:

-En Europa se ha adoptado el Plan de Acción de Economía Circular que forma parte del Acuerdo Verde Europeo y cuyos objetivos son desarrollar una economía compatible con un futuro verde, proteger el medio ambiente y proponer derechos nuevos a los consumidores.

-En España se ha promovido el Pacto por la Economía Circular con el objetivo de realizar una transición a modelos económicos nuevos en los que estén involucrados los principales agentes económicos y sociales.

-En Andalucía se ha desarrollado la Estrategia Andaluza de Bioeconomía Circular, que tiene como objetivo para 2030 aprovechar al máximo los recursos biomásicos para conseguir crecimiento económico, sostenibilidad medioambiental y creación de empleo. Todo ello

utilizando las siguientes estrategias enfocadas al aumento de procesos biológicos renovables y a la producción de recursos (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b; Consejería de Agricultura, 2023):

1. Aumentar la disponibilidad de biomasa sostenible para aprovecharla utilizando tratamientos innovadores.
2. Incrementar el número de biorrefinerías y bioindustrias en Andalucía.
3. Aumentar los mercados, el consumo de bioenergía y el consumo de bioproductos en Andalucía (Consejería de Agricultura, 2023).

En la Figura 12 se puede observar un esquema visual sobre la idea de Bioeconomía Circular.

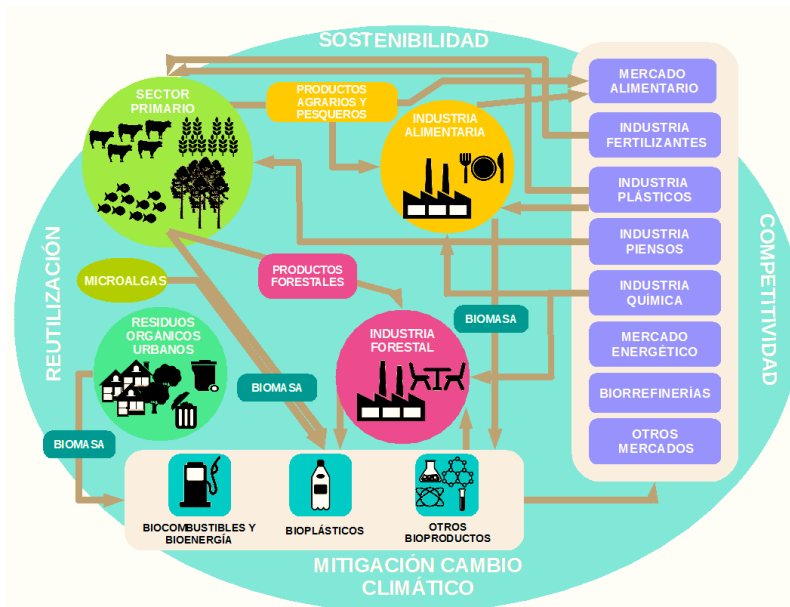


Figura 12. Esquema sobre la Bioeconomía Circular. Obtenido de (Consejería de Agricultura, 2023)

Introducción general

Como se ha comentado anteriormente, esta investigación se centrará en la biomasa asociada al cultivo del olivar, incluida en la categoría de biomasa agrícola y en concreto en el orujillo.

8. VALORIZACIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS DEL OLIVAR

El gran volumen y las características fisicoquímicas de los residuos de aceituna pueden tener un gran impacto en el medio ambiente debido a su alta fitotoxicidad. Este problema se intensifica considerando el lento progreso en el desarrollo de estrategias efectivas de gestión de residuos para el tratamiento y eliminación adecuados de los mismos. Por esta razón, los científicos de alimentos se han interesado en convertir los desechos en ingredientes de alto valor añadido con valor de mercado e importantes actividades biológicas funcionales como antioxidantes, anticancerígenos, antihipertensivos y anticolesterolémicos. Hasta el momento, los residuos del olivar se han utilizado como combustible, fertilizante, alimento para animales y con fines energéticos. Sin embargo, los orujos de aceituna son una fuente prometedora de polifenoles y compuestos antioxidantes relacionados y fibras dietéticas, entre otros. Estos pueden ser utilizados como complementos alimenticios reemplazando total o parcialmente a los antioxidantes sintéticos, o pueden ser aplicados en matrices alimentarias para mejorar su conservación y propiedades antioxidantes (Pasten et al., 2017).

Por ello, la reducción del impacto ambiental y la consecución de ventajas económicas basadas en la valorización de subproductos es el objetivo de la aplicación de metodologías de extracción de compuestos bioactivos, pues podría generar importantes ventajas en términos de reducción de costes de eliminación de residuos y, además, la

reutilización en la producción de alimentos con propiedades saludables podría generar beneficios económicos. Tales aspectos tienen un efecto positivo directo en la rentabilidad de los negocios, especialmente cuando estos subproductos pueden ser reutilizados en la producción de alimentos con beneficios para la salud humana, ya que al ser de origen natural su uso no implicaría riesgos en ella y se podrían utilizar para reemplazar los conservantes de los alimentos sintéticos menos seguros (La et al., 2017; Ranalli et al., 2003).

En la actualidad, los subproductos de la aceituna se valorizan solo parcialmente a diferentes niveles (esparcimiento en la tierra, alimentación animal, compostaje), mientras que la mayor parte de los volúmenes se gestionan como residuos (La et al., 2017).

Por tanto, en esta Tesis se analizarán diferentes métodos para poder extraer productos de valor añadido en el orujillo, que se cuantificarán y se identificarán. Además, el orujillo también será valorizado de forma energética y para ello se utilizará un esquema de biorrefinería.

8.1. Concepto de biorrefinería

Una biorrefinería es un modelo de valorización integrada verticalmente. Basadas en las refinerías de petróleo, las biorrefinerías utilizan biomasa en lugar de petróleo crudo como fuente de carbono. En cada etapa de la biorrefinería se procesan o extraen diferentes componentes de los residuos para obtener productos como antioxidantes o polisacáridos solubles. Estos productos de alto valor se venden luego con fines de lucro. Después de la extracción de componentes más valiosos, la biomasa residual se convierte en biocombustible o se incinera para la recuperación de energía (de Jong & Jungmeier, 2015).

Introducción general

El proceso de recuperación de estos productos requiere insumos como agua, materiales biológicos, energía, ácidos fuertes, álcalis o incluso catalizadores metálicos. En muchas ocasiones, esto puede crear más daños ambientales que productos de desecho (Tai, 2018).

Las siguientes secciones repasarán los productos de valor añadido que se pueden extraer de los residuos del olivar haciendo hincapié en el orujillo, así como los pretratamientos que se pueden llevar a cabo para extraerlos y los procesos térmicos realizados para valorizarlo de forma energética.

8.2. Residuos del olivar como fuente de compuestos bioactivos

Desde los inicios de la historia humana, los productos naturales (compuestos producidos por plantas, animales o microorganismos) se han estudiado y utilizado para el tratamiento de enfermedades. Últimamente, el uso de estos productos naturales ha aumentado significativamente en comparación con los compuestos sintéticos, y ahora se están estudiando otras aplicaciones no biológicas. Uno de los ejemplos más recientes se encuentra en las aplicaciones textiles, que incluyen productos de origen vegetal como fibras, polisacáridos, colorantes, aceites y otros compuestos con actividad antibiótica. Los polisacáridos biodegradables se utilizan como espesantes, colorantes, productos químicos y asistentes de impresión a los sustratos textiles. Sin embargo, tras la extracción de productos naturales de interés farmacéutico o aplicación industrial, los residuos u otros compuestos son desechados, generando no solo un problema de contaminación ambiental, sino una pérdida de biomasa que podría haber sido utilizada para la producción de diferentes productos con valor económico. Es por

ello que, considerando la diversidad de plantas, animales y microorganismos, se debe investigar continuamente la posibilidad de obtener compuestos de interés biológico o industrial, residuos y subproductos derivados de diversas biomásas con el fin de agregar valor a los productos naturales y así evitar futuros problemas de impacto ambiental (da Silva & Rodrigues, 2014).

En la actualidad la investigación de la biomasa del olivar como fuente de compuestos bioactivos es una prioridad, pues se ha demostrado que se pueden obtener productos de valor añadido que se pueden comercializar en las industrias farmacéutica, alimentaria y cosmética (Galanakis & Kotsiou, 2017). Estos productos se pueden recuperar de los subproductos del olivar como componentes naturales de valor de los mismos o bioconvertirlos en productos de valor añadido (Galanakis et al., 2018).

En este sentido, el fruto del olivo es muy rico en compuestos fenólicos, pero, dado que el contenido fenólico del fruto del olivo tiene una mayor solubilidad en agua que en ácidos grasos, el aceite de oliva contiene el 2% del contenido fenólico total de las aceitunas enteras, mientras que el 98% restante está presente en los residuos de almazara (Alu et al., 2010; La et al., 2017).

Los análisis cualitativos y cuantitativos de HPLC de los extractos de estos residuos del olivar, han mostrado que el hidroxitirosol, el p-tirosol y la oleuropeína eran los compuestos fenólicos más abundantes, cuyas moléculas pueden verse en la Figura 13. Estos se suelen utilizar en cosmética como filtros ultravioleta (Galanakis et al., 2018). También estaban presentes los ácidos p-cumárico, cafeico, ferúlico y vanílico. Por lo que se puede decir que, los residuos del aceite de oliva son una fuente

Introducción general

barata de grandes cantidades de antioxidantes fenólicos naturales en concentraciones muy superiores a las del aceite de oliva (Lesage-Meessen et al., 2001).

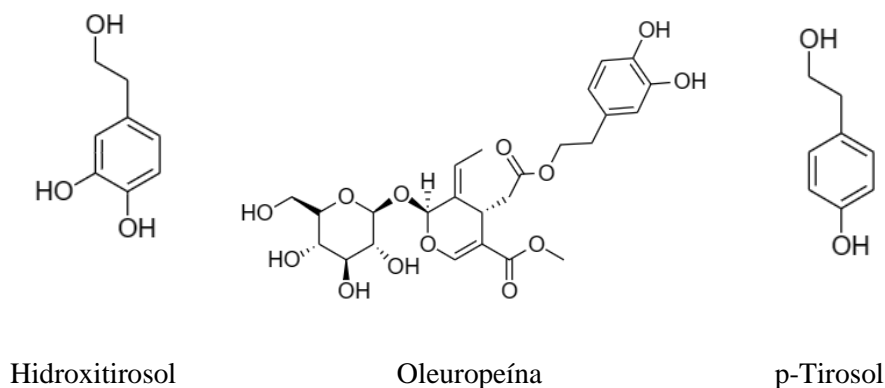


Figura 13. *Compuestos fenólicos más abundantes en los extractos de los residuos del olivar.*

Además de estos compuestos aromáticos, los residuos del olivar contienen también un alto contenido en otros compuestos bioactivos entre las que se incluyen otras moléculas orgánicas como azúcares, taninos, polialcoholes, compuestos de nitrógeno, ácidos orgánicos, pectinas y lípidos, que aumentan su carga orgánica (Fiorentino et al., 2003; Lesage-Meessen et al., 2001).

Sin embargo, el alto contenido en moléculas orgánicas, especialmente mezclas polifenólicas con diferentes pesos moleculares, así como su acidez y altas concentraciones de potasio, magnesio y sales de fosfato le confieren una alta carga contaminante, pues los fenoles y ciertos compuestos aromáticos son muy fitotóxicos y son responsables de las fuertes propiedades antimicrobianas y del color negro recalcitrante de los residuos (Fiorentino et al., 2003; Lesage-Meessen et al., 2001; Zervakis et al., 1996).

No obstante, debido a que los residuos del olivar se caracterizan por ser fitotóxicos, su liberación directa al medioambiente ocasionaría problemas medioambientales. Es por ello que, estos compuestos de alto valor añadido podrían separarse y purificarse y utilizarse los subproductos para generar energía una vez que se le han extraído los compuestos de valor añadido. Pues debido al efecto inhibitor de los fenoles, su eliminación podría favorecer la producción de etanol procedente de la glucosa al poder ocurrir la fermentación de la misma una vez que los fenoles han sido eliminados del extracto acuoso. De esta forma también podría aumentar la producción de biogás o bioetanol (Akratos et al., 2017; Manzanares et al., 2017).

La extracción y el reciclaje de los compuestos biológicamente activos existentes en los residuos pueden convertir un residuo contaminante en una fuente de antioxidantes naturales, objeto de creciente interés en las industrias farmacéutica y alimentaria dado que los compuestos fenólicos son reconocidos como potencialmente bioactivos y pueden tener propiedades antioxidantes y terapéuticas que producen efectos anticancerígenos, antivirales, antiinflamatorios, hipolipemiantes e hipoglucemiantes (Alu et al., 2010; La et al., 2017).

8.3. Composición química del orujillo

El orujillo está compuesto por una mezcla de pieles, pulpa, endocarpios leñosos, semillas y aceite residual, pero en menor proporción que el orujo, es decir presenta un contenido de grasa un 10% menor al del orujo (Dorbane et al., 2019).

Dependiendo de las características de la aceituna, su origen geográfico, el clima y la producción del aceite de oliva, en la literatura se pueden observar variaciones relativamente grandes en la composición

Introducción general

del orujillo, debido a que se introduce una alta variabilidad en sus propiedades fisicoquímicas. Aunque, de forma general, el orujillo puede considerarse una fuente con un alto contenido en lignina (272 g/kg materia seca (MS)) y fibra (220 a 350 g/kg MS) y con un bajo contenido proteico (64 g/kg MS) (Caputo et al., 2015; Dorbane et al., 2019; Tai, 2018).

El porcentaje de humedad que presenta varía entre el 9 % y el 12 %, por lo que más del 90% de la materia seca del orujillo es materia orgánica. Su fracción seca se compone de hueso (30-45%), piel (15-30%) y sólidos finos de pulpa (30-50%). Además, como los demás subproductos del olivar también presenta contenidos en holocelulosa (53±10 %), celulosa (26±5%), hemicelulosa (33,2±0,8%) y lignina (40±1%), de la que aproximadamente un tercio corresponde a cutina. En la Figura 14 se puede ver un esquema resumen de la composición del orujillo descrita.

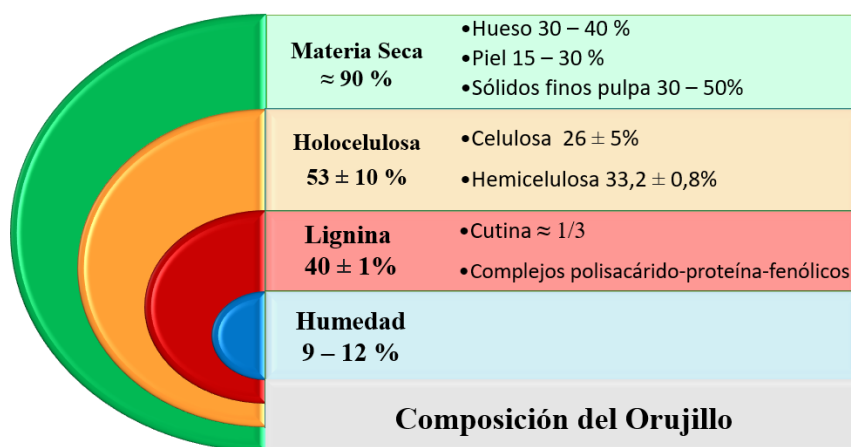


Figura 14. Esquema de la composición del orujillo.

Aunque, el contenido de lignina en el orujillo suele sobreestimarse debido a la formación de complejos polisacárido-proteína-fenólicos que se parecen mucho a la lignina, que se forman

durante la maduración y trituración de la aceituna. (Agencia Andaluza de la Energía, 2020b; Tai, 2018).

Por tanto, la estructura del orujillo es propia de las biomásas lignocelulósicas como el bambú y la paja entre otras, y consiste en microfibrillas celulósicas unidas por lignina. La lignina actúa como un cemento que impide que las enzimas alcancen y degraden la celulosa y la hemicelulosa. Esta lignina en su mayor parte se encuentra en el hueso y en las células de la pulpa que están cerca del mismo (Tai, 2018). En la Figura 15 se puede ver la estructura que presentan las biomásas lignocelulósicas.

En cuanto a la estructura de microfibrillas de celulosa, proviene de la pulpa de aceituna que está formada por microfibrillas de celulosa existentes dentro de una matriz de polisacáridos celulósicos, oligosacáridos, glicoproteínas y fenoles unidos con una combinación de enlaces covalentes y no covalentes, como con enlaces de hidrógeno (Tai, 2018).

El bajo contenido en proteínas del orujillo se debe a que las aceitunas tienen una cantidad de proteínas baja (3,3-10,3% en base seca) y están limitadas en histidina y metionina. Además, la extracción de proteínas de las aceitunas es difícil debido a la cantidad de compuestos que interfieren como los complejos polisacárido-proteína-fenólicos (Tai, 2018).

Por otro lado, su bajo contenido en grasa se debe a la extracción con disolventes como el hexano que pueden disminuirlo del 1-3% en base seca (Tai, 2018).

Introducción general

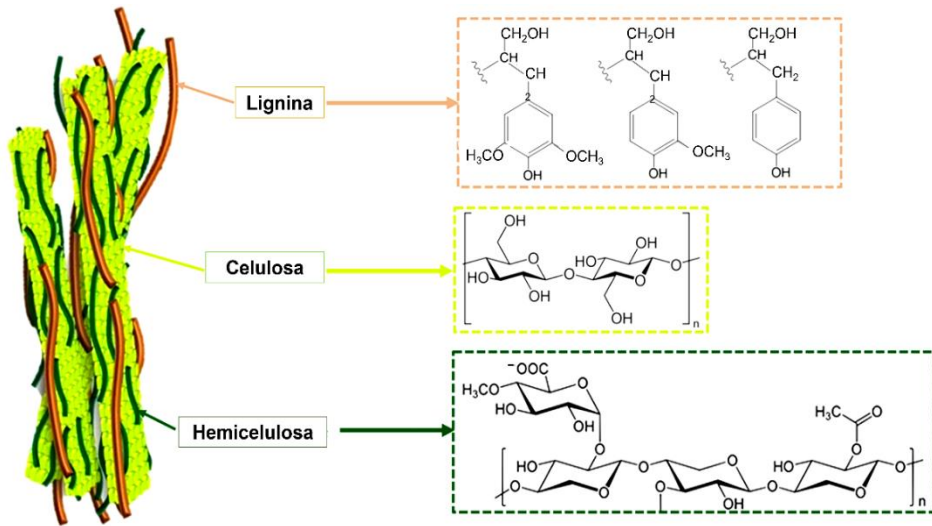


Figura 15. Estructura de la biomasa lignocelulósica junto con la celulosa, las hemicelulosas y la lignina. Adaptado de (Hoang et al., 2021).

El orujillo, además, contiene cantidades suficientes de los principales macrominerales, con excepción del P y el Na cuyos niveles se encuentran muy ajustados. Respecto al Cu, se ha descubierto que algunas partidas de orujillo procedentes de olivos tratados contra el repilo con fungicidas cúpricos tienen concentraciones superiores a 20 ppm (Biolucas, s.f.).

Las Tablas 4 y 5 recogen las cantidades de macrominerales y microminerales presentes en el orujillo (Biolucas, s.f.).

Tabla 4: Macrominerales presentes en la composición del orujillo.

Macrominerales (%)

Ca	P	Na	Cl	Mg	K	S
1,00	0,20	0,09	0,50	0,10	1,30	-

Tabla 5. Microminerales presentes en la composición del orujillo.

Microminerales (mg/kg)

Cu	Fe	Mn	Zn
35	1400	35	20

8.4. Compuestos bioactivos en el orujillo

La actividad contaminante del orujillo, como residuo del olivar, se asocia, por tanto, a los altos niveles de compuestos orgánicos que contiene: polioles, polifenoles, flavonoides, ácidos grasos, azúcares, fibra dietética, péptidos y un contenido moderado de proteínas. Estos compuestos tienen una alta actividad fitotóxica y antimicrobiana, lo que hace que su tratamiento y disposición sean muy desafiantes y su eliminación plantea problemas técnicos y económicos a los productores. Por ello, existen muchos estudios enfocados a reducir su impacto ambiental y/o incrementar su valor económico (Pasten et al., 2017).

Por otro lado, esto significa que el orujillo es una fuente de compuestos bioactivos y una buena opción para eliminar estos compuestos es extraerlos del orujillo, ya que tienen muchas aplicaciones. No obstante, el contenido de estos valiosos compuestos puede variar mucho según la variedad de aceituna. Según estudios realizados con RP-HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Presión de Fase Inversa), los compuestos libres predominantes en el orujillo son el ácido protocatequico, el ácido hidroxibenzoico, el ácido sinápico, el ácido p-cumárico, la rutina y la hesperidina. Por su parte, el ácido sirínico, el ácido sinápico, el ácido cafeico y el ácido protocatequico fueron los

Introducción general

ácidos fenólicos ligados predominantes (Alu et al., 2010; Pasten et al., 2017).

En cuanto a los aminoácidos presentes en el orujillo, estos están asociados a la fibra insoluble, encontrándose que algunos de ellos, como la hidroxiprolina y la usina, no están disponibles en su totalidad, mientras que la metionina está más ampliamente solubilizada (Valiente et al., 1995).

Por tanto, como resultado de la extracción de estos compuestos bioactivos, el orujillo de aceituna es un muy buen precursor para la producción de combustibles de bioaceite, biocarbón y biogás. Además, pueden considerarse fuente alternativa de combustibles que no contienen azufre. En consecuencia, las técnicas de conversión térmica como la pirólisis, que se comentará posteriormente, se han vuelto muy atractivas para convertir esta rica fuente de hidrocarburos en productos ecológicos más rentables (Farah et al., 2022).

Sin embargo, se ha reportado poca información sobre la recuperación de compuestos fenólicos del orujillo como fuente potencial de compuestos bioactivos para las industrias farmacéutica y nutracéutica (Alu et al., 2010).

8.4.1. Polifenoles

Los polifenoles son un grupo de sustancias químicas que se caracterizan por tener más de un grupo fenol en su molécula y que se encuentran en las plantas. Los polifenoles, constituyen una gran clase de sustancias, que incluyen familias de compuestos con diferentes estructuras, pues van desde compuestos relativamente simples (como los derivados de los ácidos fenólicos) hasta moléculas poliméricas de masa molecular relativamente alta (como los taninos). Los polifenoles se

pueden dividirse en diferentes subgrupos según su estructura básica. Los flavonoides con una estructura básica C6-C3-C6 que incluyen las antocianinas, los flavonoles y flavonas, las flavanonas, las chalconas y dihidrochalconas, las isoflavonas y los flavan-3-oles. Otro subgrupo importante es el fenilpropano, que cuenta con derivados del ácido hidroxicinámico (ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido sinápico, ácido p-cumárico). También son importantes el estilbeno (resveratrol) y los derivados del ácido benzoico (ácido gálico y elágico) (Tomás-Barberán, 2003).

Desde el punto de vista de la actividad biológica, muchos polifenoles tienen propiedades de captación de radicales libres que les otorgan actividad antioxidante, lo que puede estar asociado con la prevención de enfermedades cardiovasculares y ciertos tipos de cáncer. Además, los fenoles pueden donar un átomo de hidrógeno a los radicales libres (que, en consecuencia, ya no son reactivos), deteniendo así la cadena de propagación durante el proceso de oxidación de los lípidos. También existen sustancias con actividad estrogénica (fitoestrógenos), como las isoflavonas, los lignanos y el estilbeno resveratrol, mientras que otras, como los taninos, son capaces de fijar metales y proteínas, lo que puede afectar su grado de biodisponibilidad, y puede resultar de algún efecto inespecífico (por ejemplo, agentes antibacterianos), o la prevención de enfermedades neurodegenerativas (Ranalli et al., 2003; Tomás-Barberán, 2003).

Debido a estas propiedades biológicas, así como a su contribución al color, el sabor y la vida útil de los productos derivados del olivo, los polifenoles se consideran uno de los productos más valiosos que se pueden obtener del orujillo (Romero et al., 2002).

Introducción general

Los fenoles se acumulan en la fruta y la hoja predominantemente como moléculas complejas (glucósidos y ésteres). Entre estos, la oleuropeína (éster heterosídico de ácido elenólico y 3,4-dihidroxifeniletanol) es con diferencia el compuesto más abundante (alcanzando hasta el 14% del peso seco en aceitunas verdes). Aunque, su concentración disminuye con la maduración y da lugar a un aumento de la cantidad de hidroxitirosol 4- β -d-glucósido en la pulpa. De hecho, este último compuesto, que ocupa el segundo lugar en importancia en los frutos del olivo, con el aumento de la maduración podría convertirse en el más importante. Otras estructuras fenólicas complejas que se encuentran son la demetiloleuropeína, el ligustrósido, el oleósido, el verbascósido (ramnósido), los flavonoides (rutina, apigenina y luteolina-7-glucósido), las antocianinas (que incluyen esencialmente la cianidina-3-rutinósido) y el dihidroxifenilglicol. También se encontraron en ellas, cuatro glucósidos que contenían hidroxitirosol (Ranalli et al., 2003; Romero et al., 2002).

No obstante, durante el procesado de la aceituna se forman compuestos fenólicos menos complejos (ácidos fenólicos, alcoholes fenólicos y fenoles neutros), debido a reacciones de degradación enzimática o química, que se disuelven mayoritariamente en la fase acuosa, por lo que casi el 80% de la oleuropeína se degrada en la trituración (Ranalli et al., 2003).

La cantidad y tipo de compuestos fenólicos en el orujillo depende del cultivo y madurez del fruto, las condiciones climáticas, el tiempo de almacenamiento y la técnica de procesamiento. Los principales compuestos fenólicos presentes en el orujillo son hidroxitirosol, oleuropeína, tirosol, ácido cafeico, ácido p-cumárico, ácido vanílico,

verbascósido, ácido elenólico, catecol y rutina (Alu et al., 2010). Sin embargo, algunos de estos compuestos permanecen sin identificar (Romero et al., 2002).

No obstante, el compuesto fenólico más abundante encontrado en el orujillo es el hidroxitirosol, que es el producto de degradación de la oleuropeína, un glucósido que contribuye al amargor (Tai, 2018).

El hidroxitirosol [(3,4-dihidroxifenil)etanol] es uno de los principales compuestos fenólicos naturales presentes en las aceitunas, el aceite de oliva virgen, las aceitunas de mesa y los residuos generados durante el procesamiento de las aceitunas. Este compuesto ha mostrado propiedades antimicrobianas, hipoglucemiantes, hipolipemiantes e hipocolesterolémicas de especial interés en relación con la alimentación y la salud humana (Romero et al., 2002).

Esta sustancia se puede encontrar en los productos derivados del olivo como fenol simple o esterificado con ácido elenólico para formar oleuropeína y su aglicón y como parte de la molécula de verbascósido. Además, también se ha encontrado como glucósido en pulpa de aceituna y aceite de oliva virgen (Romero et al., 2002).

En la Figura 16, se muestra esta reacción de hidrólisis de la oleuropeína y sus productos.

Por tanto, el orujillo de aceituna se puede utilizar con éxito como una fuente natural y económica de compuestos fenólicos y actividad antioxidante y se puede utilizar en productos alimenticios farmacéuticos, nutracéuticos y funcionales. Por lo que, es importante destacar que el uso

Introducción general

del orujillo para tales productos reduce el impacto de la producción de aceite de oliva en el medio ambiente (Alu et al., 2010).

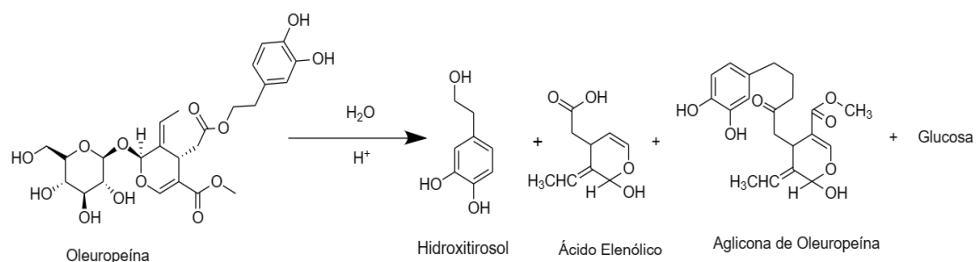


Figura 16. Reacción de hidrólisis de la oleuropeína y sus productos de hidólisis.

8.4.2. Polisacáridos y oligómeros

Los polisacáridos son macromoléculas formadas por la combinación de una gran cantidad de monosacáridos. Son hidratos de carbono (glúcidos) con múltiples funciones, especialmente de reserva energética y estructural. Existen dos tipos principales de polisacáridos: los homopolisacáridos, formados por moléculas de monosacáridos iguales y los heteropolisacáridos, formados por moléculas de monosacáridos distintas (Peña Díaz, 2022).

Estos compuestos se pueden encontrar también formando parte de la composición del orujillo, que contiene gran cantidad de fibra dietética, aproximadamente el 60% de la materia seca, siendo las paredes celulares de esta principalmente polisacáridos (celulosa 18-28%, hemicelulosa 14%) y lignina (17-20%). Aunque, el contenido en lignina en materia seca analizado en la pulpa de aceituna es de aproximadamente el 39 %, un dato que en comparación con el del orujillo está sobreestimado, dado que el tipo de célula parenquimatosa de la pulpa del fruto de la aceituna está escasamente lignificada. Por lo que este resultado se debe, a que como se ha comentado, se forman polímeros

entre las propias sustancias fenólicas y/o la proteína y la celulosa. En consecuencia, estos polímeros constituyen parte integral del componente de la pared celular y muestran propiedades físicas y químicas muy similares a la lignina. Además, en investigaciones como Rebole et al (1989) se ha afirmado que en el residuo insoluble en ácido (al realizar la hidrólisis ácida con H_2SO_4), expresado como lignina Klason, se encuentran componentes como taninos (taninos condensados), proteínas (como complejos proteína-tanino), productos de Maillard y silicatos (Felizón et al., 2000; Valiente et al., 1995). En la Figura 17 se presenta la estructura de la lignina.

Estos resultados indican que la accesibilidad del sustrato puede verse obstaculizada por ciertos compuestos fenólicos residuales o enlaces formadores de “lignina” con los polisacáridos, por lo que es necesario un pretratamiento para reducir el grado de lignificación del orujillo, que mejore el sólido y potencie así su valor nutritivo. De esta forma el sólido insoluble podría considerarse una buena fuente de carbohidratos y el líquido sería apropiado como medios fermentables (Felizón et al., 2000). Por otro lado, el contenido en azúcares libres del orujillo constituye alrededor del 2 % de la materia seca, un valor bajo en comparación con el contenido de azúcar libre que existe en la pulpa de aceituna (13–14 %). Esto indica que gran parte de los azúcares libres se pierden durante el proceso de extracción del aceite de oliva y/o durante el almacenamiento de este subproducto. En este sentido, la glucosa es el azúcar neutro mayoritario en el orujillo y representa aproximadamente el 50% del azúcar neutro total. Sin embargo, dado que las aceitunas no contienen almidón (Heredia 1976), la glucosa que se encuentra en el orujillo debe ser de otro origen. Aunque una gran parte de la glucosa que se encuentra en el orujillo puede provenir de los polisacáridos de la pared

pequeño contenido en sustancias pécticas, cuando estas son en realidad los principales polisacáridos presentes en la pared celular del olivo (Felizón et al., 2000).

8.4.3. Polialcoholes

En las extracciones del orujillo, tras los pretratamientos de hidrólisis, también se han encontrado polialcoholes, entre los que destacan el inositol, el xilitol, el manitol y el sorbitol, que se encuentran representados en la Figura 18. Los polialcoholes o polioles son carbohidratos que presentan más grupos hidroxilo que el azúcar al que están asociados (Pérez Muñoz et al., 2019).

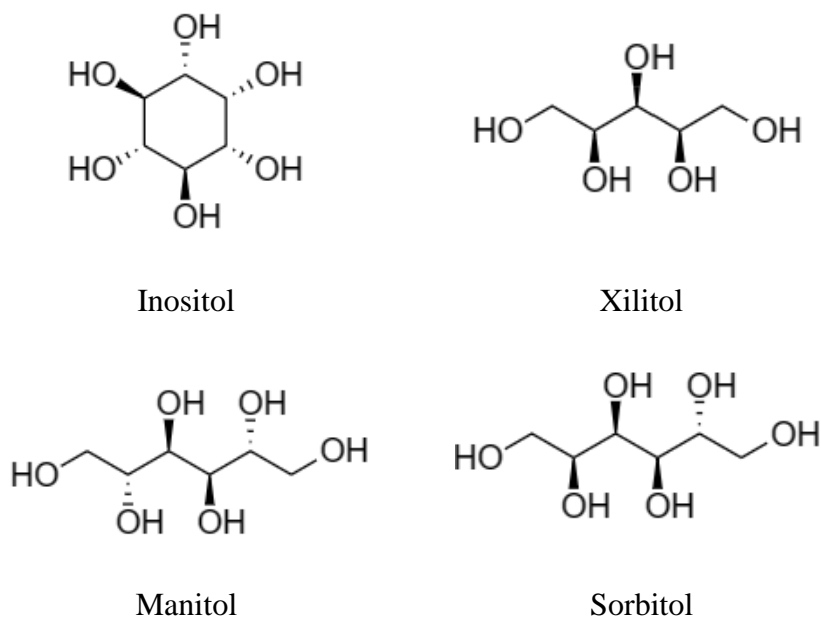


Figura 18. Estructura de los principales polialcoholes presentes en el orujillo.

Entre ellos, el inositol (ciclohexano-1,2,3,4,5,6-hexol) es el polialcohol que presenta mayor interés y el que presenta mayor abundancia en el orujillo (Pérez Muñoz et al., 2019). Este polirol es un

Introducción general

importante constituyente dietético y celular puesto que, es eficaz en el tratamiento de trastornos del sistema nervioso central como la depresión, la enfermedad de Alzheimer, el trastorno de pánico y el trastorno obsesivo-compulsivo. Tiene, además, un beneficio documentado para su uso en el síndrome de depresión respiratoria pediátrica y estudios recientes han evaluado su utilidad como analgésico (Colodny & Hoffman, 1998).

Por tanto, debido a sus numerosas aplicaciones, cobra una especial relevancia su extracción a partir del orujillo, ya que utilizando las técnicas de extracción hidrotérmica se consigue un extracto líquido que es muy rico en inositol de 0,5 a 3 g/L (en torno al 4,7 % del total de sólidos disueltos en el líquido) dependiendo de las condiciones de operación (Pérez Muñoz et al., 2019).

Por otro lado, el xilitol es considerado el primer azúcar raro que tiene mercados globales. Este polialcohol, tiene propiedades beneficiosas para la salud y representa una alternativa a los edulcorantes convencionales actuales. Se puede utilizar como materia prima para la producción de otros azúcares raros y debido a la producción a escala industrial y al consiguiente bajo precio del xilitol, representa una materia prima de bajo costo para la producción de otros azúcares raros, como L-lixosa, L-xilosa o L-arabinosa. Además, es un poliol ópticamente inactivo y, por lo tanto, permite la conversión de la configuración D en la configuración L, por ejemplo, de D-xilosa a L-arabinosa (Rubio Senent, 2011).

Industrialmente, el xilitol se produce por hidrogenación química de D-xilosa, pero este proceso requiere varios pasos de purificación porque solo se puede usar xilosa pura para la reducción química. Por lo

que se está estudiando el uso de levaduras modificadas metabólicamente, *Saccharomyces cerevisiae* o *Candida*, como alternativa para la producción industrial de xilitol. Sin embargo, el método biotecnológico aún no ha sido capaz de superar las ventajas de la deshidrogenación química. Por tanto, otra alternativa podría ser extraerlo del orujillo. También se encontró manitol en cantidades significativas (1,5%). (Granström et al., 2007).

Para poder extraer del orujillo los productos bioactivos que contiene se pueden utilizar diferentes tipos de tratamientos que se describen en los siguientes apartados.

8.5. Pretratamientos del orujillo

El término "pretratamiento" se refiere a un conjunto de transformaciones encaminadas a cambiar ciertas propiedades de un material para que la etapa de hidrólisis posterior transcurra de manera óptima (Saleh, 2014).

Los pretratamientos se utilizan principalmente, para descomponer la estructura cristalina del material lignocelulósico, pues como se ha comentado, la lignina puede llegar a constituir hasta el 30% de la materia seca del orujillo. Su objetivo común es romper la lignina, liberando así la celulosa y la hemicelulosa almacenadas en su interior, pues la lignina tiende a formar complejos con las proteínas y los fenoles. Como la mayor parte de la lignina se concentra en el hueso, la mayoría de estos pretratamientos tienen como objetivo solubilizarla. Estos tratamientos se clasifican en función de cómo se aplica el pretratamiento al orujillo, los productos químicos necesarios o los microorganismos utilizados (Tai, 2018).

Introducción general

Se pueden distinguir cuatro tipos de pretratamientos: físicos, químicos, físico-químicos y biológicos, pero en el desarrollo de esta Tesis se utilizaron los tres primeros. En la Figura 19, puede verse un diagrama de los tipos de pretratamientos que se emplearon en esta tesis con el orujillo y sus subtipos:

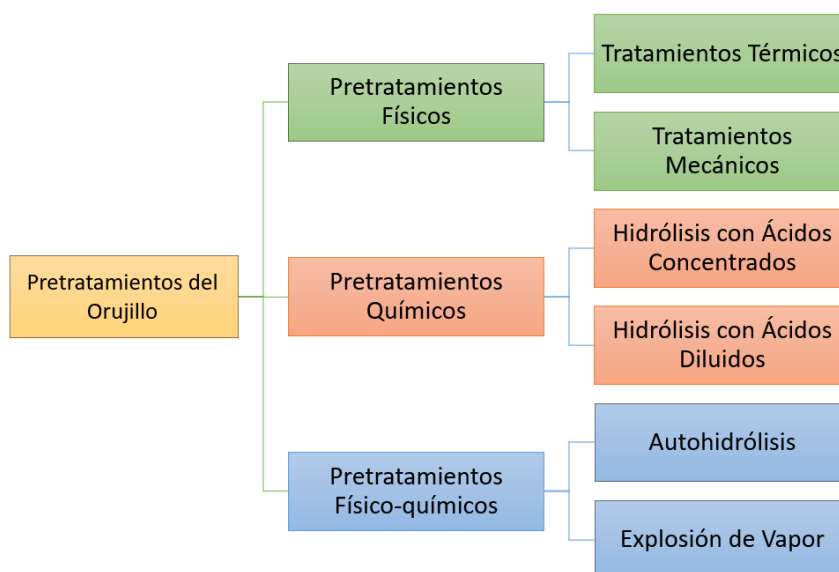


Figura 19. Tipos de pretratamientos utilizados con el orujillo.

8.5.1. Pretratamientos físicos

Los pretratamientos físicos no utilizan agentes químicos ni biológicos y suelen ser tratamientos mecánicos o térmicos. Los tratamientos térmicos son más populares y considerados como más efectivos, pero requieren cantidades excesivas de energía (Tai, 2018).

En el pretratamiento físico se destaca la reducción del tamaño de las partículas. En general, esta operación mejora el rendimiento de los procesos de hidrólisis de polisacáridos, así como su velocidad global, ya que la reacción tiene lugar en una fase heterogénea (sólido-líquido). La trituración de sólidos consume energía, por lo que se debe llegar a un

compromiso donde un aumento de la superficie específica del material no se traduzca en altos costes energéticos (Saleh, 2014).

8.5.2. Pretratamientos químicos

En ellos se producen cambios en la composición de los materiales de biomasa. Uno de los pretratamientos químicos es la hidrólisis ácida de material lignocelulósico. Aunque, para la hidrólisis de polisacáridos se pueden utilizar diferentes clases de ácidos inorgánicos, como los ácidos sulfuroso, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico y fórmico, solo se han utilizado a nivel industrial los ácidos clorhídrico y sulfúrico (Galbe & Zacchi, 2002; Saleh, 2014).

El objetivo de usar ácido para pretratar la biomasa es solubilizar la hemicelulosa, permitiendo que las enzimas indígenas tengan mayor acceso a la celulosa. Mientras que el ácido sulfúrico es el ácido más utilizado para el pretratamiento del orujillo, para la poda del olivo se han utilizado ácidos minerales como el ácido fosfórico (Romero-García et al., 2014). Las principales desventajas de usar ácido son la corrosión del material, la reducción del tamaño de las partículas de biomasa para maximizar la accesibilidad del ácido y la neutralización requerida antes de realizar cualquier otro proceso. La neutralización no solo es especialmente costosa debido al costo del álcali o del equipo de lavado, sino que también puede tener impactos severos en el medio ambiente (Tai, 2018).

Los procesos de hidrólisis ácida se pueden dividir en dos categorías según la concentración de ácido:

8.5.2.1. Hidrólisis con ácidos concentrados

El proceso con ácido concentrado se realiza a baja temperatura y permite altos rendimientos de hidrólisis (superiores al 90%) en la

Introducción general

conversión de celulosa a D-glucosa. Sin embargo, estos métodos no son rentables debido al alto costo del ácido y la posterior etapa de neutralización del hidrolizado, así como los fuertes efectos corrosivos del medio que requiere materiales especiales y costosos para construir el reactor, por lo que no se considera para su uso en el nivel de preprocesamiento (Saleh, 2014).

8.5.2.2. Hidrólisis con ácidos diluidos

Permite que la fracción de hemicelulosa de la biomasa vegetal se disuelva, produciendo un residuo sólido que contiene celulosa y lignina. Por lo tanto, este pretratamiento podrá eliminar la barrera física (hemicelulosa) que interfiere con la hidrólisis de la celulosa (Saleh, 2014).

La hidrólisis ácida diluida de la hemicelulosa debe producir hidrolizados ricos en monosacáridos con la menor cantidad posible de productos de degradación (Saleh, 2014).

8.5.3. Pretratamientos físico-químicos

En el pretratamiento físico-químico se utiliza agua líquida a alta temperatura (160-220 °C). Este pretratamiento también se conoce como "hidrotérmico" y ha demostrado ser una alternativa interesante para la disolución completa de hemicelulosa, y de fracciones de celulosa y lignina. La hidrólisis de la hemicelulosa se produce por la liberación de ciertos compuestos ácidos (ácido urónico y ácido acético) al medio acuoso a partir de los grupos ácidos (grupos urónico y acetilo) presentes en la cadena de hemicelulosa. Por tanto, la producción de ácidos endógenos facilita la hidrólisis de polisacáridos, que es una característica típica de las reacciones autocatalíticas. Por lo tanto, este pretratamiento también se denomina a veces "autohidrólisis". También hay que tener en

cuenta que a altas temperaturas el agua produce una gran cantidad de iones hidronio, lo que favorece su acidez (Saleh, 2014).

El pretratamiento con agua a alta temperatura es una alternativa interesante a la conversión de biomasa vegetal por los siguientes motivos (Saleh, 2014):

- No se requieren productos químicos excepto agua.
- Se trata de un pretratamiento respetuoso con el medio ambiente en el que no existen problemas graves de corrosión o neutralización de productos de hidrólisis.
- La hemicelulosa se puede disolver fácilmente en condiciones de baja tasa de degradación de monosacáridos y presencia reducida de inhibidores de la fermentación.
- Los pequeños cambios fisicoquímicos que sufren las estructuras de celulosa y lignina producen residuos sólidos ricos en lignina y celulosa, que posteriormente pueden ser fraccionados nuevamente. La eliminación de la fracción de hemicelulosa mejorará la hidrólisis enzimática de la celulosa pretratada.

Sin embargo, el tratamiento hidrotérmico tiene inconvenientes, uno de los principales inconvenientes es la hidrólisis de la hemicelulosa, principalmente para formar oligosacáridos. Estos productos no pueden ser metabolizados directamente por microorganismos, por lo que se debe realizar una hidrólisis posterior (ácida o enzimática) para obtener sustratos de fermentación. Cabe señalar que la importancia práctica y las rutas de producción de los oligosacáridos se han informado en muchas referencias. (Overend et al., 1987) propusieron un factor ('R0') que tiene

Introducción general

en cuenta los efectos de las variables 'tiempo' y 'temperatura' durante el tratamiento hidrotérmico de la biomasa (Saleh, 2014).

El pretratamiento por explosión de vapor es un tipo de pretratamiento físico-químico ampliamente estudiado. Combinan la acción de hidrólisis del agua a alta temperatura con la acción mecánica de una rápida descompresión. La diferencia que se produce con la autohidrólisis frente al tratamiento con explosión de vapor no ha sido del todo aclarada, aunque parece que la primera consigue una mejor solubilización de la hemicelulosa manteniendo las pentosanas en forma oligomérica. Si se quiere obtener etanol, será necesario que éste realice una nueva etapa de hidrólisis después del pretratamiento para convertir los oligosacáridos en monómeros. (Laser et al., 2002) demostraron que los hidrolizados producidos por explosión de vapor contenían más inhibidores de fermentación que los producidos por ataque con agua caliente. Otra desventaja de la "explosión de vapor" es que es difícil trabajar de forma continua (Saleh, 2014).

8.6. Valorización energética

Actualmente, el principal reto de la política energética es reducir la dependencia de los combustibles fósiles y conseguir un suministro energético sostenible, competitivo y renovable. La energía de biomasa está diseñada como energía renovable ya que el dióxido de carbono emitido durante la conversión pertenece al ciclo del carbono, dado que el CO₂ emitido a la atmósfera como resultado de la combustión de la biomasa se captura de la atmósfera por la biomasa en crecimiento mediante la fotosíntesis. Como resultado de esto, se agrega a la atmósfera una emisión de "CO₂ neto casi nulo". Por otro lado, además de reducir el CO₂, el bajo contenido de azufre y nitrógeno de la biomasa conduce a

menores emisiones de SO₂ y NO_x en comparación con los combustibles fósiles (Akpulat et al., 2010; Guizani et al., 2016).

Por tanto, el uso de biomasa para la producción de energía puede ayudar a disminuir las emisiones de GEI (gases de efecto invernadero) y cumplir los objetivos establecidos en la Estrategia Energética 2020 de la Unión Europea y el Protocolo de Kioto. Los procesos de conversión termoquímica como la combustión, la gasificación y la pirólisis son rutas prometedoras para convertir la biomasa en combustible, productos químicos y energía renovable, puesto que en comparación con los combustibles fósiles, los sistemas de energía de biomasa tienen varias ventajas, como una baja huella de carbono y menores costos de energía. Sin embargo, la recuperación de materia prima de biomasa en bruto tiene importantes barreras técnicas, como la baja densidad energética, el alto contenido de humedad, la naturaleza fibrosa y el carácter hidrofílico. Estas barreras impactan fuertemente en la logística (molienda, manejo, transporte), la eficiencia energética final y por lo tanto la competitividad de la biomasa en el mercado de generación de energía (Guizani et al., 2016; Nogués et al., 2010).

8.6.1. Tratamientos termoquímicos

Los procesos termoquímicos son aquellos que involucran la transformación de la materia y la conversión entre materia y energía, lo que permitiría obtener el aprovechamiento energético del combustible. Estos son la pirólisis, la gasificación y la combustión. Estos tres tienen las mismas propiedades y están íntimamente relacionados porque son un proceso de interacción entre dos reactivos, uno sólido y otro gas. La principal diferencia es la atmósfera en la que se realizan, que debe ser respectivamente inerte, reactiva (que no produzca una combustión

Introducción general

completa) y oxidante (Amirante et al., 2016). Aunque, los diferentes procesos de conversión de biomasa producen calor, electricidad y combustibles (Devi et al., 2003).

Entre las transformaciones termoquímicas, la pirólisis ha recibido mucha atención ya que las condiciones del proceso pueden optimizarse para producir líquidos, que pueden convertirse en combustibles y sólidos, pero ciertamente, ni la pirólisis ni la gasificación son las opciones más importantes en la actualidad, dado que la combustión es responsable de más del 97% de la producción mundial de bioenergía (Demirbaş & Ilten, 2004). Por tanto, el uso para la recuperación de energía es principalmente por combustión, mientras que la pirólisis y la gasificación se están investigando a escala de laboratorio y piloto (Demirbas, 2008).

En todos estos procesos, el calentamiento continuo del combustible provoca la rotura de compuestos químicos, enlaces de los polímeros naturales (celulosa, hemicelulosa y lignina) y la liberación de materia volátil (gases condensables y ligeros). Esta desvolatilización es un paso clave en cualquier proceso termoquímico de conversión de biomasa. En ellos se dan varias reacciones consecutivas y paralelas que ocurren en un estrecho rango de temperaturas, dando como resultado mecanismos cinéticos complejos, que requieren estudios fundamentales para su caracterización (Biagini et al., 2009).

Las reacciones de desvolatilización se describen comúnmente en términos de componentes químicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) o componentes pseudo-químicos. Estos modelos sumativos se basan en la hipótesis de que la desvolatilización de cada componente procede de forma independiente. Las reacciones de los componentes se pueden

combinar en esquemas paralelos, en serie, o complejos. En los modelos más avanzados se aumenta el número de componentes para mejorar la precisión de las predicciones (Biagini et al., 2009).

En este sentido, el análisis termogravimétrico (TG) es la base para una investigación fundamental y proporciona la huella digital del combustible. Esta técnica y la termogravimetría derivada (DTG), se han utilizado ampliamente para estudiar las propiedades de pérdida de masa de los combustibles de biomasa, ya que las mediciones de pérdida de masa se pueden usar para evaluar la reactividad como materias primas y se pueden usar en aplicaciones de transferencia de calor, formulación de mecanismos de reacción plausibles y estimación de parámetros cinéticos relevantes. Además, proporcionan datos importantes (temperatura de desvolatilización, materia volátil liberada), cinética de reacción y parámetros significativos para caracterizar diferentes clases de combustibles sólidos (Biagini et al., 2009; Garcia-Maraver et al., 2015).

Cuando se estudia la desvolatilización de la biomasa en un balance termogravimétrico, se puede observar un perfil compuesto en la curva de desvolatilización, lo que hace que los modelos de reacción de primer orden no sean adecuados para el modelado cinético. El número de parámetros en este tipo de enfoque es muy alto y difícilmente puede generalizarse, ya que los parámetros resultantes de los componentes químicos o pseudocomponentes son notablemente diferentes de una biomasa a otra. Esto se debe a que la desvolatilización de los componentes de la biomasa depende de la forma en que se estructuran en la biomasa original, de sus interacciones y de la presencia de cenizas (Biagini et al., 2009).

Introducción general

8.6.1.1. Pirólisis

La pirólisis es la degradación térmica de los residuos en fracciones líquidas, sólidas y gaseosas en ausencia total de oxígeno a temperaturas suaves (450–750°C). La pirólisis de biomasa genera tres productos energéticos diferentes en cantidades cuya composición y rendimiento pueden variar dependiendo de la temperatura, la velocidad de calentamiento y el gas de barrido. Los productos obtenidos son: gases, líquidos (alquitranes) y sólidos (carbones) (Aljundi & Jarrah, 2008; Farah et al., 2022; Gerçel & Gerçel, 2007).

La fracción líquida de los productos de pirólisis consta de dos fases: una fase acuosa que contiene una amplia variedad de compuestos organo-oxigenados de baja masa molecular y una fase no acuosa que contiene compuestos orgánicos insolubles (principalmente aromáticos) de alta masa molecular. Esta fase se denomina bioaceite o alquitrán y es el producto de mayor interés (Demirbas, 2008).

El bioaceite es similar a la biomasa en composición elemental con un poder calorífico ligeramente superior y está compuesto por una mezcla muy compleja de hidrocarburos oxigenados. La complejidad surge de la degradación de la lignina y el amplio espectro de compuestos fenólicos (Gerçel & Gerçel, 2007).

Las materias volátiles presentes en la fase gaseosa son: metano, hidrocarburos, hidrógeno y monóxido de carbono y los gases incombustibles como el dióxido de carbono y el nitrógeno que se encuentran en el combustible. Así, la materia volátil es un índice de los combustibles gaseosos presentes (Aljbour, 2018).

No obstante, el mayor interés comercial de los productos de pirólisis es la fase sólida (char) debido a su bajo contenido en azufre y

fósforo y su alto poder calorífico por el alto contenido en carbono. El carbón fijo es el combustible sólido que queda en el horno después de que la materia volátil se elimina por destilación. Se compone principalmente de carbono, pero también contiene algo de hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno que no se eliminan con los gases (Aljbour, 2018; Aljundi & Jarrah, 2008; Farah et al., 2022).

Dependiendo de las condiciones de operación, el proceso de pirólisis se puede dividir en tres subclases: pirólisis lenta convencional, pirólisis rápida y pirólisis flash. La pirólisis rápida para la producción de líquidos se ha desarrollado considerablemente desde los primeros experimentos a fines de la década de 1970. Si el propósito fuera maximizar el rendimiento de los productos líquidos resultantes de la pirólisis de biomasa, se requeriría un proceso de baja temperatura, alta velocidad de calentamiento y corto tiempo de residencia del gas. Para una alta producción de carbón, se elegiría un proceso de baja temperatura y baja tasa de calentamiento. Si el propósito fuera maximizar el rendimiento del gas combustible resultante de la pirólisis, sería preferible un proceso de alta temperatura, baja velocidad de calentamiento y largo tiempo de residencia del gas (Demirbas, 2008; Demirbaş & Arin, 2002).

Desde el punto de vista del objetivo a conseguir, la pirólisis busca la obtención de fracciones sólidas, líquidas o gaseosas a partir de la biomasa, con el fin de utilizarlas en la generación termoeléctrica, o bien de aprovechar su alto valor añadido en el mercado (Nogués et al., 2010).

8.6.1.1.1. Torrefacción

Dentro de los procesos de pirólisis encontramos la torrefacción, un proceso de pirólisis suave en el que la biomasa se calienta a temperaturas que oscilan entre 200 y 300 °C durante una duración

Introducción general

generalmente de 1 h o menos. Este calentamiento se realiza generalmente a presión atmosférica en condiciones inertes. Durante la torrefacción, además de la eliminación del agua, las principales reacciones de descomposición afectan a la hemicelulosa, mientras que la celulosa y la lignina se degradan ligeramente dependiendo de la temperatura de torrefacción (Guizani et al., 2016).

La biomasa torrefactada retiene del 60 al 80 % de la masa inicial, pierde sus propiedades higroscópicas y conserva del 70 al 90 % de su contenido energético. La biomasa torrefactada tiene una relación O/C (oxígeno a carbono) más baja, alta densidad de energía y carácter hidrofóbico. Además, varias investigaciones mostraron que el proceso de torrefacción mejora la trituración y las propiedades de compactación de la biomasa. Estas diferentes propiedades de la biomasa torrefactada son atractivas para varias aplicaciones, como la calefacción y la producción de electricidad, así como la gasificación (Guizani et al., 2016).

8.6.1.2. Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico en el que las sustancias carbonosas sólidas se convierten en gases combustibles con poder calorífico a través de una serie de reacciones promovidas por altas temperaturas en presencia de un agente gasificante. Esta tecnología consiste en la oxidación de materia orgánica a altas temperaturas sin combustión. Luego, se producen especies gaseosas como CO, H₂ y CO₂ y se puede obtener un combustible con oxígeno que se puede utilizar para producir “syngas. El gas de gasificación producido permite utilizar esta biomasa en turbinas de gas, ciclos combinados o en sustitución de

motores de combustión interna (Bounaouara et al., 2014; Nogués et al., 2010; Tai, 2018).

Tras el calentamiento inicial que favorece el craqueo (pirólisis) de los componentes de la biomasa, las fracciones orgánicas ligeras escapan de la materia sólida y se recombinan con el gasificante debido a la alta temperatura localizada (Nogués et al., 2010).

Como resultado del proceso de gasificación se generan tres fases (gas, sólido y líquido). La distribución del producto, dado un agente de gasificación y la composición del gas, varían con la biomasa utilizada y las condiciones de operación, principalmente la presión y la temperatura. Entre los agentes gasificantes más utilizados, destaca el aire porque es un fluido abundante y económico en comparación con el hidrógeno, el vapor de agua y el oxígeno (Roma et al., 2011).

La gasificación por aire es económica y normalmente se usa para aplicaciones a pequeña escala. Además, cuando la gasificación se realiza con aire, este se introduce en defecto para no garantizar la combustión completa. De esta manera, se produce una combustión parcial local dentro del material y no se requiere ningún otro sistema de calefacción para calentarlo (Nogués et al., 2010).

Por otra parte, con un diseño adecuado de las condiciones experimentales, la gasificación de biomasa puede orientarse hacia la producción de gas rico en hidrógeno. Algo muy interesante ya que puede proporcionar no solo una fuente para la producción de calor y electricidad sino también la posibilidad de un combustible para aplicaciones automotrices, siempre y cuando la purificación de este gas sea viable y se resuelva el almacenamiento y transporte del mismo. Este

Introducción general

gas rico en hidrógeno como fuente de energía, se considera como el vector energético del futuro (Roma et al., 2011).

Por tanto, la gasificación para producir gas de síntesis se considera una de las opciones más prometedoras para utilizar biomasa. El gas de síntesis de la biomasa no solo se puede usar directamente en turbinas de gas para generar energía, sino que también se puede convertir catalíticamente en metanol, dimetiléter, aceites Fischer-Tropsch u otros productos químicos. Además, este proceso también se considera el más prometedor. Entre todos los procesos de conversión de biomasa porque su eficiencia energética es superior a la de combustión (Devi et al., 2003; Han & Kim, 2008).

No obstante, la gasificación produce no solo gases combustibles útiles, carbón y productos químicos, sino también algunos subproductos como cenizas volantes, NO_x (NO y NO_2), SO_x (SO_2 , SO_3), partículas (polvo y aerosoles), CO , orgánicos, trazas de metales y alquitrán (Birley et al., 2019; Han & Kim, 2008).

Por ende, aunque la gasificación de biomasa es un camino prometedor para la producción renovable y sostenible de hidrógeno con bajo impacto ambiental y reduciendo las emisiones globales de CO_2 , deben resolverse algunos problemas antes de que esta técnica sea factible a escala industrial para que la aplicación del gas combustible derivado de la biomasa sea exitosa en la generación de energía. Entre los principales se encuentran la minimización o conversión de alquitranes y la reducción de las emisiones de gases nocivos para el medioambiente (Devi et al., 2003; Roma et al., 2011).

El alquitrán es una mezcla compleja de hidrocarburos condensables, que incluye compuestos aromáticos de un solo anillo a

cinco anillos, junto con otros hidrocarburos que contienen oxígeno y complejos HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos) y con contaminantes orgánicos con una masa molecular mayor que el benceno. El alquitrán es indeseable debido a varios problemas asociados con la condensación, la formación de aerosoles de alquitrán y la polimerización para formar estructuras más complejas, que causan problemas en el equipo de proceso, así como en los motores y turbinas que se usan en la aplicación del gas productor. Sin embargo, el límite mínimo permitido para el alquitrán depende en gran medida del tipo de proceso y de la aplicación del usuario final (Devi et al., 2003).

El alquitrán en los gases del producto se condensará a medida que la temperatura sea inferior a su punto de rocío y provocará obstrucciones o bloqueos en las líneas de combustible, filtros y motores. Además, demasiado alquitrán en los gases del producto reducirá la eficiencia de utilización de la biomasa (Han & Kim, 2008). Para ello, se han realizado esfuerzos considerables para eliminar el alquitrán del gas combustible utilizando tecnologías como la limpieza de gas caliente después del gasificador y tratamientos en el interior del mismo. Aunque, los parámetros operativos como la temperatura, el agente gasificante, la relación de equivalencia, el tiempo de residencia, etc. también juegan un papel importante en la formación y descomposición del alquitrán (Devi et al., 2003).

8.6.1.3. Combustión

La combustión de biomasa es la técnica más antigua y madura de conversión de biomasa en energía, pero existe un gran desafío en el desarrollo y mejora de sistemas nuevos, más eficientes y ambientalmente más compatibles a pequeña y gran escala (Demirbaş & Ilten, 2004).

Introducción general

Se entiende por combustión una reacción química en la que un material, es decir el combustible, se combina a una determinada temperatura con oxígeno, el comburente, para producir dos tipos de productos: gases (humo o gas de combustión) y sólidos, ceniza constituida por compuestos no combustibles y componentes combustibles que no se queman completamente en este proceso (Nogués et al., 2010).

Dependiendo de la composición elemental del combustible, se requiere una cierta cantidad de oxígeno para completar la combustión. Esta cantidad exacta es el oxígeno estequiométrico, necesario para cumplir con la estequiometría de la combustión, y se encuentra en las reacciones de oxidación de los elementos que componen la biomasa: C, O, N, H, S (Nogués et al., 2010).

El exceso de aire es un parámetro muy importante en el proceso de combustión real, ya que la combustión con aire estequiométrico da como resultado la producción de elementos no quemados (Nogués et al., 2010).

El resultado del ajuste de la combustión es un equilibrio entre la temperatura, el tiempo de residencia y la eficiencia de contacto del combustible sólido con el oxígeno del aire, es decir, las leyes de las tres T, temperatura, tiempo y turbulencia (Nogués et al., 2010).

La eficiencia más alta se logra asegurando una distribución de temperatura adecuada, un tiempo de residencia adecuado y un buen contacto sólido-aire debido a la alta mezcla o turbulencia. Aunque se ha comprobado también que la eficiencia de la combustión aumenta a medida que aumenta la relación de exceso de aire, lo que sugiere que los volátiles liberados del combustible se queman más completamente a

medida que aumenta la cantidad de aire por unidad de masa de combustible. Actualmente, a través de la combustión se busca la generación de calor para diferentes aplicaciones (Nogués et al., 2010; Topal et al., 2003).

El combustible de biomasa pasa por tres etapas durante su combustión: ignición, desvolatilización y combustión de partículas sólidas de carbón. La ignición es el proceso de iniciar el fenómeno de combustión, el cual es muy importante debido a su influencia en la estabilidad y extinción de la llama, la formación y emisión de contaminantes. El proceso de desvolatilización implica la emisión de materias gaseosas volátiles, que se encienden y experimentan una combustión homogénea después de calentarse hasta una determinada temperatura. La etapa de combustión de partículas de carbón sólido, que se enciende como resultado de una combustión de volátiles, seguida de una reacción heterogénea, implica el ataque directo del oxígeno sobre las partículas sólidas (Al Asfar et al., 2018)

En general, los modelos de combustión se pueden clasificar en macroscópicos o microscópicos. Las propiedades macroscópicas de la biomasa se dan para el análisis macroscópico, como el análisis final, el poder calorífico, el contenido de humedad, el tamaño de las partículas, la densidad aparente y la temperatura de fusión de las cenizas. Las propiedades para el análisis microscópico incluyen datos térmicos, cinéticos químicos y minerales. Las propiedades del combustible para el análisis de la combustión de la biomasa se pueden agrupar convenientemente en propiedades físicas, químicas, térmicas y minerales (Demirbaş & Ilten, 2004).

Introducción general

Sin embargo, la elección de parámetros adecuados para la combustión es bastante desafiante debido a la composición heterogénea de la biomasa, las emisiones y la deposición de cenizas (Rassai et al., 2018).

Para la gestión de residuos y biomasa, la combustión es uno de los métodos de eliminación más importantes que pueden minimizar el volumen sólido y el calor generado puede ser una buena fuente de energía. Sin embargo, durante la combustión de residuos o biomasa, los gases de combustión pueden contener cantidades significativas de contaminantes gaseosos como NO_x , SO_2 , CO , CO_2 y HCl (Zhong et al., 2015). Así como altas emisiones de polvo y partículas lo que conlleva la necesidad de de instalar equipos de reducción de emisiones de partículas (Kougioumtzis et al., 2020).

Históricamente, las emisiones de NO_x han sido gestionadas por varias estrategias. Las medidas principales o primarias incluyen quemadores de bajo NO_x , aire de sobrecalentamiento avanzado, reincineración y recirculación de gases de escape, que, cuando se combinan, pueden lograr reducciones de NO_x de hasta un 70 %. Sin embargo, estas técnicas no solo influyen en el mecanismo de formación de NO_x en la cámara de combustión, sino que también afectan al proceso de combustión. Por ejemplo, cuando se usa aire sobrecalentado, puede provocar una combustión incompleta y, por lo tanto, pueden producirse altos niveles de carbono en las cenizas volantes. Por otra parte, las técnicas secundarias, que son las que se emplean después del proceso de combustión, incluyen la reducción catalítica selectiva (SCR), la reducción no catalítica selectiva (SNCR) y la SNCR/SCR híbrida pueden lograr reducciones de NO_x de hasta el 90%. Sin embargo, SCR y SNCR

son más efectivos cuando se usan con carbones o biomasa con bajo contenido de azufre. Otra posible intervención es la introducción de la biomasa como combustible alternativo al carbón, ya que muchos tipos de biomasa tienen menos N-combustible en comparación con el carbón. Esto puede dar lugar a una disminución de los niveles de NO_x . En estas circunstancias, el uso de aditivos además de las estrategias primarias de reducción de NO_x puede ser una forma más rentable de cumplir con los límites de emisión más estrictos (Birley et al., 2019).

Los combustibles de biomasa tienden también a tener cenizas reactivas debido al alto contenido de metales alcalinos (es decir, potasio (K)). Además de su papel en la formación de cenizas y los problemas relacionados con las cenizas en las calderas, el potasio es un catalizador bien conocido para la reacción de pirólisis. Además, el potasio en la biomasa, u otros metales como el hierro, pueden influir en la partición de N del carbón y, en consecuencia, en las emisiones de NO_x . De hecho, se ha informado que la presencia de hidróxidos de Na, K y Ca mejora la formación de N_2 y NH_3 a partir de HCN y alquitrán-N durante la combustión del carbón. Esto puede ser a través de reacciones tanto heterogéneas como homogéneas (fase de vapor). Los metales alcalinos a menudo se encuentran en una forma móvil en la combustión y pueden liberarse fácilmente en la fase de vapor durante las etapas de desvolatilización y combustión carbonizada (Birley et al., 2019).

Por tanto, la tecnología de combustión de lecho fluidizado circulante (CFB) se ha utilizado para tratar varios tipos de combustibles sólidos, mostrando una reducción efectiva en las emisiones de contaminantes gaseosos y mejorando la eficiencia del proceso de combustión (Kougioumtzis et al., 2020). Por ejemplo, la baja

Introducción general

temperatura de funcionamiento y la combustión por etapas favorecen la baja emisión de NO_x , y el rango de temperatura adecuado y el largo tiempo de residencia son beneficiosos para la eliminación de SO_2 con la adición de adsorbente en el reactor (Zhong et al., 2015).

No obstante, durante la combustión de recursos de biomasa en sistemas de combustión de lecho fluidizado, se encuentran problemas operativos como la sinterización (aglomeración) del material del lecho debido a las cenizas. La sinterización del material del lecho es el problema operativo más común durante la combustión de biomasa con alto contenido de metales alcalinos en sistemas de combustión de lecho fluidizado. Estos problemas suelen deberse al contenido alcalino (potasio (K) y sodio (Na)) de la biomasa. Los óxidos alcalinos en las cenizas de combustible interactúan con la arena de sílice, que se usa ampliamente como material de lecho, para formar silicatos alcalinos con un punto de fusión bajo. Esta situación hace que el material del lecho pierda su fluidez, sinterizándose y dejando el sistema inoperable. Este problema, que es conocido en términos generales, no ha sido completamente definido y los mecanismos responsables del problema no han sido explicados a pesar de muchos estudios científicos. Para eliminar el problema de sinterización causado por la interacción del contenido de álcali en la ceniza de combustible utilizada y la arena de sílice utilizada como material de lecho, la eliminación de uno de estos dos ingredientes del sistema o la reducción de su cantidad en el sistema parece ser la solución o la opción más apropiada (Çelikler & Varol, 2022).

En conclusión, la sustitución del combustible fósil tradicional por instalaciones de combustión a gran escala de biomasa no solo es de gran importancia para satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad,

sino que también puede contribuir enormemente a la reducción de los gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera. Además, el desarrollo de nuevas tecnologías para la utilización de la biomasa plantea nuevas oportunidades para la revitalización y el crecimiento económicos. La biomasa y el carbón tienen diferentes comportamientos de combustión debido a la composición química de estos dos combustibles. De hecho, el mayor contenido de materia volátil y la menor densidad de biomasa en comparación con las del carbón permiten una mayor oxidación de la biomasa carbonizada durante el proceso de combustión (Elorf & Sarh, 2019).

Para que la biomasa sea eficiente como reemplazo del carbón, debe tener propiedades similares al carbón, lo que no ocurre con la biomasa no tratada. El carbón es más denso en energía, más friable, más hidrofóbico, menos reactivo y tiene concentraciones más bajas de elementos alcalinos y alcalinotérreos corrosivos que la biomasa. En consecuencia, uno de los principales factores para determinar la idoneidad de un combustible como reemplazo del carbón en las calderas existentes es hacer coincidir la reactividad del carbón y el contenido de materia volátil con los carbones, ya que estos afectan significativamente la liberación de calor y la estabilidad de la llama. Los metales alcalinos y alcalinotérreos catalizan la combustión, por lo que la eliminación de estos de la biomasa podría tener un efecto sobre la reactividad del carbonizado. El pretratamiento se puede utilizar para alterar la composición y las propiedades de la biomasa para que sea más adecuada para su uso en calderas de combustión (Stirling et al., 2018).

8.6.2. Valorización energética del orujillo

El uso consciente del orujillo en la producción de energía permite solucionar dos problemas: la producción de energía limpia y un tratamiento eficaz de los residuos procedentes de las almazaras (Elorf & Sarh, 2019).

El orujillo sólido de aceituna contiene entre el 40 y 60% en masa de carbono y su poder calorífico oscila entre 12.500 y 26.000 kJ/kg (4.200 kcal/kg en base seca); estos valores son comparables a los poderes caloríficos de otras biomásas como la madera (\approx 17.000 kJ/kg) y algunos tipos de carbón (23.000–26.000 kJ/kg) (Bounaouara et al., 2014; Quesada et al., 2018b). Por lo que el orujillo se puede considerar como un combustible alternativo (Elorf & Sarh, 2019).

Además, el contenido de azufre del orujillo es de aproximadamente 0,05 a 0,1% en masa, el de hidrógeno varía de 6,5% a 6,9%, el de oxígeno oscila entre el 35,5 % y el 36,5 %, el S y el N oscila entre el 0,4 y el 0,9 %, lo que lo convierte en un combustible respetuoso con el medio ambiente e indica que el orujillo de aceituna puede utilizarse como material pirolizable (Al Asfar et al., 2018; Demirbaş & Ilten, 2004).

Por lo tanto, es de suma importancia poder quemar estos residuos para producir energía limpia en las regiones donde se cultivan olivos. Sin embargo, se debe emplear una tecnología apropiada para evitar la producción de contaminantes y otros problemas mientras se maximiza la eficiencia del proceso (Topal et al., 2003).

La valorización energética del orujillo se puede realizar principalmente según los tres procesos termoquímicos descritos anteriormente, por lo que a continuación se describen las características

de los mismos al utilizar orujillo, los productos obtenidos y los inconvenientes que produce el orujillo como biomasa:

8.6.2.1. Pirólisis del Orujillo

A partir del orujillo se obtienen por pirólisis productos líquidos, sólidos y gaseosos. Estos incluyeron alquitranes, productos solubles en agua, carbón, gases permanentes y gases de hidrocarburos C1-C4 (Demirbas, 2008).

El principal producto de la pirólisis es el combustible sólido (char) que se caracteriza por su bajo contenido en azufre y fósforo (Demirbas, 2008). Además, la gasificación del char puede mejorar su estructura porosa para producir carbón activado, que se usa ampliamente como adsorbente (Aljundi & Jarrah, 2008).

Respecto a los principales gases generados tras la pirólisis del orujillo son CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ (Demirbas, 2008).

Por último, la fracción líquida de los productos de pirólisis consta de dos fases: una fase acuosa y una fase no acuosa. En el caso del orujillo, la fase no acuosa llamada también bioaceite es el producto de mayor interés (Demirbas, 2008) al tener un poder calorífico muy alto debido al alto contenido de carbono (Farah et al., 2022) porque contiene una amplia variedad de compuestos organooxigenados de baja masa molecular. La fase no acuosa estaba formada por materiales alquitranados no acuosos que contienen compuestos orgánicos insolubles (principalmente aromáticos) de alto peso molecular (Demirbas, 2009).

Las proporciones de ácido acético, metanol y acetona de la fase acuosa fueron mayores que las de la fase no acuosa (Demirbas, 2008).

Introducción general

El rendimiento de bioaceite primero aumenta y luego disminuye en función de la temperatura. Por lo tanto, existe una temperatura óptima para la pirólisis del orujillo de oliva en bioaceite. El rendimiento máximo para los orujillos es del 40,5% a 650 K (Demirbas, 2009).

El biocombustible obtenido del orujillo mediante la pirólisis tiene muchas ventajas ambientales en comparación con los combustibles fósiles, ya que no produce SO_x y produce la mitad de NO_x . Sin embargo, su uso comercial aún está limitado debido a numerosos factores, incluido el bajo índice de octano, la acidez y la inmiscibilidad relativamente altas, y la viscosidad variable en el tiempo. La pirólisis catalítica se considera un enfoque eficaz para disminuir el contenido de compuestos polares pesados y aumentar los rendimientos de hidrocarburos ligeros en los productos líquidos y gaseosos (Farah et al., 2022).

8.6.2.2. Gasificación del Orujillo

La gasificación del orujillo representa una valiosa solución para la conversión energética de los subproductos del aceite de oliva y, a su vez, para aumentar la rentabilidad económica de este sector alimentario, limitando los problemas de vertido (Borello et al., 2015).

A pesar de los beneficios ambientales del uso de esta biomasa como combustible, provoca algunos problemas, como la contaminación del aire por la emisión de CO y partículas como el hollín y cenizas, el punto de fusión de las cenizas, la logística de suministro y el almacenamiento (Borello et al., 2015).

8.6.2.3. Combustión del orujillo

El tercer proceso es la combustión directa del orujillo que puede realizarse en lecho fluidizado, o en forma de chorro pulverizado (Bounaouara et al., 2014).

Sin embargo, durante la combustión del orujillo se forma monóxido de carbono, hidrocarburos y partículas finas. Productos que son peligrosos para el medio ambiente cuando son expulsados a la atmósfera. Además, las partículas finas obstruyen fácilmente los filtros, aumentando la frecuencia de reemplazo de los mismos (Sánchez Moral & Ruiz Méndez, 2006). El orujillo tiene también un alto contenido en cenizas (8,3 %) con las que se encuentran algunos problemas operativos durante su combustión, si se utiliza un lecho de sílice, debido a su alto contenido en álcali. Estos provocan problemas de aglomeración con el material del lecho puesto que, los álcalis en las cenizas de combustible interactúan con la arena de sílice, que se usa ampliamente como material de lecho, y forma silicatos alcalinos de bajo punto de fusión. Esta es una de las principales razones de las paradas inesperadas y afecta la economía del uso de dichos combustibles (Arvelakis et al., 2001).

Otro problema relacionado con las cenizas es la escoria, ya que puede dañar los intercambiadores de calor en la cámara de combustión al formar una capa pegajosa en la superficie que a su vez reduce la tasa de transferencia de calor (Çelikler & Varol, 2021).

Por tanto, es necesario aplicar métodos de control sobre la formación de aglomeraciones y escorias que debería permitir el uso de orujillo en la producción de energía sin ningún problema operativo. Además de una alta rotación de los colectores de polvo y un riguroso postratamiento de los gases de escape, lo que aumenta el coste de esta tecnología (Çelikler & Varol, 2021).

No obstante, la ventaja de la combustión del orujillo o co-combustión es que tiene una emisión de SO_x mucho menor (0-35 mg/Nm^3) en comparación con el carbón (3.000 mg/Nm^3), porque el

Introducción general

rango de contenido de azufre en el orujillo de aceituna es de 0,05 a 0,1 % en masa (Bounaouara et al., 2014; Tai, 2018; Topal et al., 2003).

La eficiencia de combustión del orujillo varía entre un 82,25% y un 98,66% dependiendo de las proporciones de aire utilizadas, y los gases obtenidos en la combustión del orujillo son: O₂, SO₂, CO₂, CO, NO_x e hidrocarburos (Al Asfar et al., 2018).

Sin embargo, otro problema importante con la utilización del orujillo es la continuidad de la oferta al ser un producto de temporada. Este problema podría resolverse mediante la combustión conjunta de orujillo con otros combustibles como el carbón, el esquisto bituminoso y otra biomasa como la semilla de dátiles en calderas industriales y de servicios públicos (Al Asfar et al., 2018). Además, resultados de ensayos han demostrado que la combustión de mezclas de orujillo/carbón disminuye las emisiones de SO₂ y NO_x (AlShwawra & Al Asfar, 2018).

A partir del orujillo también se pueden producir combustibles como bioetanol mediante fermentación, biogás mediante digestión anaeróbica y biodiésel (Tai, 2018).

Por otro lado, el fraccionamiento químico del orujillo podría permitir la obtención de fracciones sólidas del mismo con alto poder calorífico. Estas fracciones podrían ser muy adecuadas para combustión, pirólisis y/o gasificación. Por ello, en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se propone un fraccionamiento químico del orujillo en un esquema de biorrefinería y para que el aprovechamiento energético del orujillo sea íntegro, se realizó un lavado previo del mismo con el fin de eliminar el contenido en compuestos hidrosolubles y aumentar el poder calorífico (Quesada et al., 2018b).

Así mismo, se han utilizado fuentes de energía locales y renovables para investigar la producción de energía, satisfacer esta creciente demanda de esta, reducir la dependencia extranjera y utilizar diversas fuentes en la producción de energía, pues el futuro energético requiere una combinación de factores como los recursos renovables y la tecnología energética avanzada (Çelikler & Varol, 2022).

BIBLIOGRAFÍA

- Agencia Andaluza de la Energía. (2020a). *Datos Energéticos de Andalucía 2020*. www.agenciaandaluzadelaenergia.es
- Agencia Andaluza de la Energía. (2020b). *La Bioenergía en Andalucía*.
- Akputat, O., Varol, M., & Atimtay, A. T. (2010). Effect of freeboard extension on co-combustion of coal and olive cake in a fluidized bed combustor. *Bioresource Technology*, *101*, 6177-6184. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.022>
- Akratos, C. S., Tekerlekopoulou, A. G., Vasiliadou, I. A., & Vayenas, D. V. (2017). Cocomposting of olive mill waste for the production of soil amendments. En *Olive Mill Waste: Recent Advances for Sustainable Management* (pp. 161-182). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00008-X>
- Al Asfar, J. J., AlShwawra, A., Sakhrieh, A., & Hamdan, M. A. (2018). Combustion characteristics of solid waste biomass, oil shale, and coal. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, *40*(3), 335-342. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1416707>
- Aljbour, S. H. (2018). Catalytic pyrolysis of olive cake and domestic waste for biofuel production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, *40*(23), 2785-2791. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1511649>
- Aljundi, I. H., & Jarrah, N. (2008). A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *81*(1), 33-36. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.07.006>

- AlShwawra, A., & Al Asfar, J. (2018). Simulation of olive cake combustion in a fluidized bed burner. *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, 7(5), 483-488. <https://doi.org/10.18178/ijmerr.7.5.483-488>
- Alu, M. H., Alli, I., Ereifej, K., & Alhamad, M. (2010). Optimisation , characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. *Food Chemistry*, 123(1), 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.011>
- Amirante, R., Clodoveo, M. L., Distaso, E., Ruggiero, F., & Tamburrano, P. (2016). A tri-generation plant fuelled with olive tree pruning residues in Apulia: An energetic and economic analysis. *Renewable Energy*, 89, 411-421. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.085>
- ANEJO (Asociación Nacional de Empresas de Aceite de Orujo). (2023). *BIOMASA*. https://www.aneorujo.es/aceite/?_gl=1*f7dkld*_ga*MTc5NTQ3NDM2NC4xNjgwNjkwMzI2*_up*MQ..
- Arvelakis, S., Vourliotis, P., Kakaras, E., & Koukios, E. G. (2001). Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion. En *Biomass and Bioenergy* (Vol. 20).
- Azzaz, A. A., Jeguirim, M., Kinigopoulou, V., Doulgeris, C., Goddard, M. L., Jellali, S., & Matei Ghimbeu, C. (2020). Olive mill wastewater: From a pollutant to green fuels, agricultural and water source and bio-fertilizer – Hydrothermal carbonization. *Science of the Total Environment*, 733. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139314>

Introducción general

- Berbel, J., & Delgado-Serrano, M. del M. (2018). *La economía circular y la bioeconomía en el sector del olivar y del aceite*. January.
- Berbel, J., Gutiérrez-Martín, C., Antonio, J., & Cal, L. (2018). Valorización De Los Subproductos De La Cadena Del Aceite De Oliva. *Mediterráneo Económico* 32, 273-289.
- Biagini, E., Guerrini, L., & Nicoletta, C. (2009). Development of a variable activation energy model for biomass devolatilization. *Energy and Fuels*, 23(6), 3300-3306. <https://doi.org/10.1021/ef9001499>
- Biolucas. (s. f.). *Orujo de aceituna extractado (Orujillo)*. 2015.
- Birley, R. I., Jones, J. M., Darvell, L. I., Williams, A., Waldron, D. J., Levendis, Y. A., Rokni, E., & Panahi, A. (2019). Fuel flexible power stations: Utilisation of ash co-products as additives for NOx emissions control. *Fuel*, 251, 800-807. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.002>
- Borello, D., De Caprariis, B., De Filippis, P., Di Carlo, A., Marchegiani, A., Pantaleo, A. M., Shah, N., & Venturini, P. (2015). Thermo-Economic Assessment of a Olive Pomace Gasifier for Cogeneration Applications. *Energy Procedia*, 75, 252-258. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.325>
- Bounaouara, H., Sautet, J. C., Ben Ticha, H., & Mhimid, A. (2014). New burner of pulverized olive cake: Feasibility and improvements. *The fifth International Renewable Energy Congress IREC*.
- Callejo, J. Antonio., Parra, Teresa., & Manrique, Trinidad. (2010). Potencial energético de los subproductos de la industria olivarera en

Andalucía. *Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo*,
October, 1-70.
http://ws128.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/portal/export/sites/default/comun/galerias/galeriaDescargas/cap/servicio-estadisticas/Estudios-e-informes/desarrollo-rural-sost/IND_OLIVAR_V1_CC.pdf

Caputo, A. R., Morone, G., Di Napoli, M. A., Rufrano, D., Sabia, E., Paladino, F., Sepe, L., & Claps, S. (2015). Effect of destoned olive cake on the aromatic profile of cows' milk and dairy products: Comparison of two techniques for the headspace aroma profile analysis. *Italian Journal of Agronomy*, 10(1), 15-20.
<https://doi.org/10.4081/ija.2015.609>

Çelikler, C., & Varol, M. (2021). Investigation of control methods for agglomeration and slagging during combustion of olive cake in a bubbling fluidized bed combustor. *Journal of Cleaner Production*, 320(128841).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128841>

Çelikler, C., & Varol, M. (2022). Investigation of agglomeration for the co-combustion of olive cake with high-sulfur lignites in a bubbling fluidized bed combustor. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37(2), 921-937.
<https://doi.org/10.17341/gazimmfd.797282>

Colodny, L., & Hoffman, R. L. (1998). Inositol – Clinical Applications for Exogenous Use. En *Alternative Medicine Review* ♦ (Vol. 3, Número 6).

Introducción general

- Consejería de Agricultura, P. y D. R. (2023). *Bioeconomía en Andalucía*.
Último acceso 05/04/2023.
<https://www.bioeconomiaandalucia.es/que-es-la-bioeconomia>
- da Silva, V. C., & Rodrigues, C. M. (2014). Natural products: an extraordinary source of value-added compounds from diverse biomasses in Brazil. En *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* (Vol. 1, Número 1). Springer International Publishing.
<https://doi.org/10.1186/s40538-014-0014-0>
- de Jong, E., & Jungmeier, G. (2015). Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. En *Industrial Biorefineries and White Biotechnology* (pp. 3-33). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X>
- Demirbas, A. (2008). Producing bio-oil from olive cake by fast pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(1), 38-44. <https://doi.org/10.1080/00908310600626747>
- Demirbaş, A., & Arin, G. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471-482.
<https://doi.org/10.1080/00908310252889979>
- Demirbaş, A., & Ilten, N. (2004). Fuel analyses and thermochemical processing of olive residues. *Energy Sources*, 26(8), 731-738.
<https://doi.org/10.1080/00908310490445571>
- Demirbas, M. F. (2009). Evaluation of olive cake for bio-oil. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 31(14), 1236-1241. <https://doi.org/10.1080/15567030801952318>

- Devi, L., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2003). A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. En *Biomass and Bioenergy* (Vol. 24).
- Dorbane, Z., Kadi, S. A., Boudouma, D., Gater-Belaid, N., Bannelier, C., Berchiche, M., & Gidenne, T. (2019). Nutritive value of two types of olive cake (*Olea europaea* L.) for growing rabbit. *World Rabbit Science*, 27(2), 69-75. <https://doi.org/10.4995/wrs.2019.11499>
- Durante, M., Ferramosca, A., Treppiccione, L., Di Giacomo, M., Zara, V., Montefusco, A., Piro, G., Mita, G., Bergamo, P., & Lenucci, M. S. (2020). Application of response surface methodology (RSM) for the optimization of supercritical CO₂ extraction of oil from patè olive cake: Yield, content of bioactive molecules and biological effects in vivo. *Food Chemistry*, 332(September 2019), 127405. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127405>
- Elkhouly, A. A., & Negm, A. (2021). *Management and Development of Agricultural and Natural Resources in Egypt's Desert: Vol. Springer Water*. Springer. <http://www.springer.com/series/13419>
- Elorf, A., & Sarh, B. (2019). Excess air ratio effects on flow and combustion characteristics of pulverized biomass (olive cake). *Case Studies in Thermal Engineering*, 13. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2018.100367>
- Espínola Lozano, F. (1996). Cambios Tecnológicos en la Extracción del Aceite de Oliva Virgen. *Alimentación, Equipos y Tecnología*. <http://www.ujaen.es/huesped/aceite/articulos/cambiote.htm>

Introducción general

- Farah, E., Atallah, E., Abu Tarboush, B. J., & Zeaiter, J. (2022). Pyrolysis of olive cake with catalytic upgrading of volatile products. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *12*, 2663-2675. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00907-7>
- Felizón, B., Fernández-Bolaños, J., Heredia, A., & Guillén, R. (2000). Steam-explosion pretreatment of olive cake. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, *77*(1), 15-22. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0003-y>
- Fernández-González, R., Martín-Lara, M. Á., Blázquez, G., Pérez, A., & Calero, M. (2019). Recovering metals from aqueous solutions by biosorption onto hydrolyzed olive cake. *Water (Switzerland)*, *11*(12). <https://doi.org/10.3390/w11122519>
- Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Monaco, P., Nardelli, A., Parrella, A., & Temussi, F. (2003). Environmental effects caused by olive mill wastewaters: Toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(4), 1005-1009. <https://doi.org/10.1021/jf020887d>
- Galanakis, C. M., & Kotsiou, K. (2017). Recovery of bioactive compounds from olive mill waste. En *Olive Mill Waste: Recent Advances for Sustainable Management* (pp. 205-229). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00010-8>
- Galanakis, C. M., Tsatalas, P., & Galanakis, I. M. (2018). Implementation of phenols recovered from olive mill wastewater as UV booster in cosmetics. *Industrial Crops and Products*, *111*, 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.058>

- Galbe, M., & Zacchi, G. (2002). A review of the production of ethanol from softwood. En *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 59, Número 6, pp. 618-628). <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1058-9>
- Gálvez-Pérez, A., Martín-Lara, M. A., Calero, M., Pérez, A., Canu, P., & Blázquez, G. (2021). Experimental investigation on the air gasification of olive cake at low temperatures. *Fuel Processing Technology*, 213(December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106703>
- Garcia-Maraver, A., Perez-Jimenez, J. A., Serrano-Bernardo, F., & Zamorano, M. (2015). Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees. *Renewable Energy*, 83, 897-904. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.049>
- Gerçel, H. F., & Gerçel, Ö. (2007). Bio-oil production from an oilseed by-product: Fixed-bed pyrolysis of olive cake. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 29(8), 695-704. <https://doi.org/10.1080/00908310500278896>
- Granström, T. B., Izumori, K., & Leisola, M. (2007). A rare sugar xylitol. Part II: Biotechnological production and future applications of xylitol. En *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 74, Número 2, pp. 273-276). <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0760-4>
- Guizani, C., Haddad, K., Jeguirim, M., Colin, B., & Limousy, L. (2016). Combustion characteristics and kinetics of torrefied olive pomace.

Introducción general

Energy, 107, 453-463.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.034>

Han, J., & Kim, H. (2008). The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 12, Número 2, pp. 397-416).
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.015>

Hoang, A. T., Ong, H. C., Fattah, I. M. R., Chong, C. T., Cheng, C. K., Sakthivel, R., & Ok, Y. S. (2021). Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. En *Fuel Processing Technology* (Vol. 223). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106997>

International Olive Council. (2012). *English Policy Spain*.

Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2010). Valorization of Solid Waste Residues from Olive Oil Mills: A Review. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, 4(Special Issue 1), 7-20.

Kalogianni, E. P., Georgiou, D., & Exarhopoulos, S. (2019). Olive oil droplet coalescence during malaxation. *Journal of Food Engineering*, 240, 99-104.

Kougioumtzis, M. A., Kanaveli, I.-P., Karampinis, E., Grammelis, P., & Kakaras, E. (2020). Combustion of Olive Tree Pruning Pellets versus Exhausted Olive Cake at Industrial Boiler. Monitoring of Emissions and Combustion Efficiency. *28th European Biomass Conference and Exhibition*, 275-279.

La, G., Micale, R., Cannizzaro, L., & Paolo, F. (2017). A sustainable phenolic compound extraction system from olive oil mill

wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3782-3788.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.086>

Laser, M., Schulman, D., Allen, S. G., Lichwa, J., Antal, M. J. B., & Lynd, L. R. (2002). A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*, 81, 33-44.

Lesage-Meessen, L., Navarro, D., Maunier, S., Sigoillot, J.-C., Lorquin, J., Delattre, M., Simon, J.-L., Asther, M., & Labat, M. (2001). Analytical, Nutritional and Clinical Methods Section Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chemistry*, 75, 501-507. https://ac.els-cdn.com/S0308814601002278/1-s2.0-S0308814601002278-main.pdf?_tid=d1d8dc68-3449-418c-b2ee-ded073c01594&acdnat=1529337098_c3e3dd75e52bee19650236690266a598

López, R., Díaz, M. J., & González-Pérez, J. A. (2018). Extra CO₂ sequestration following reutilization of biomass ash. *Science of the Total Environment*, 625, 1013-1020.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.263>

Manzanares, P., Ruiz, E., Ballesteros, M., Negro, M. J., Gallego, F. J., López-Linares, J. C., & Castro, E. (2017). Residual biomass potential in olive tree cultivation and olive oil industry in Spain: Valorization proposal in a biorefinery context. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 15(3), 1-12.
<https://doi.org/10.5424/sjar/2017153-10868>

Introducción general

- Martín García, A. I., Moumen, A., Yáñez Ruiz, D. R., & Molina Alcaide, E. (2003). Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two-stage olive cake and olive leaves. *Animal Feed Science and Technology*, 107(1-4), 61-74. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(03\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(03)00066-X)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.028>
- Monedero, E., Hernández, J. J., Collado, R., Pazo, A., Aineto, M., & Acosta, A. (2021). Evaluation of ashes from agro-industrial biomass as a component for producing construction materials. *Journal of Cleaner Production*, 318. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128517>
- Nogués, F. S., García-Galindo, D., & Rezeau, A. (2010). *Energía de la Biomasa* (Vol. 1).
- Overend, R. P., Chornet, E., & Gascoigne, J. A. (1987). Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 321(1561), 523-536. <https://doi.org/10.1098/rsta.1987.0029>
- Parras Rosa, M., Bernal Jurado, E., Gutiérrez Salcedo, M., Mozas Moral, A., Murgado Armenteros, E. M., Torres Ruiz, F. J., Ruz Carmona, A., & Vega Zamora, M. (2021). *Cadena de Valor del Aceite de Oliva Virgen Extra. Campañas 2018-2019 y 2019-2020*.

- Pasten, A., Uribe, E., Stucken, K., Rodríguez, A., & Vega, A. (2017). Influence of Drying on the Recoverable High-Value Products from Olive (cv . Arbequina) Waste Cake. *Waste and Biomass Valorization*, 0(0), 0. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0187-4>
- Peña Díaz, A. (2022). *Bioquímica/ Biochemistry* (2.^a ed.). Editorial Limusa S.A.
- 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*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.136>
- Pérez Muñoz, A., Blázquez García, G., Calero de Hoces, F. M., & Martín Lara, M. Á. (2019). *Procedimiento para la Obtención de Polioles y otros Compuestos de Interés a partir de Residuos Procedentes de Almazaras* (Patent N.º 2736118).
- Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., & Martín-Lara, M. A. (2018a). Reaction schemes for estimating kinetic parameters of thermal decomposition of native and metal-loaded almond shell. *Process Safety and Environmental Protection*, 118, 234-244. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.041>
- Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., & Martín-Lara, M. A. (2018b). Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior impregnated of metals. *Bioresource Technology*, 261, 104-116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.014>
- Ranalli, A., Lucera, L., & Contento, S. (2003). Antioxidizing Potency of Phenol Compounds in Olive Oil Mill Wastewater. *Journal of*

Introducción general

Agricultural and Food Chemistry, 51(26), 7636-7641.
<https://doi.org/10.1021/jf034879o>

Rassai, N., Boutammachte, N., El hassani, H., Al Mers, A., Boudi, E. M., & Bekraoui, A. (2018). Effect of the particle size of pulverized olive cake on combustion parameters in Stirling engine in Morocco. *Case Studies in Thermal Engineering*, 12, 433-444.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.csite.2018.06.004>

Roma, S., Engo, G., Encinar, J. M., & Martı, G. (2011). *Reduction of tars by dolomite cracking during two-stage gasification of olive cake*. 5, 3-9. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.08.001>

Romero, C., Brenes, M., García, P., & Garrido, A. (2002). Hydroxytyrosol 4- β -D-glucoside, an important phenolic compound in olive fruits and derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(13), 3835-3839.
<https://doi.org/10.1021/jf011485t>

Rubio Senent, F. (2011). *Recuperación de Compuestos Bioactivos a partir de Subproductos del Aceite de Oliva*. Universidad de Sevilla.

Saleh, M. (2014). *Treatamiento a Presión e Hidrólisis del Hueso de Aceituna. Fermentación de Hidrolizados con Pachysolen Tannophilus*. Universidad de Jaén, Facultad de Ciencias Experimentales.

Sánchez Moral, P., & Ruiz Méndez, M. V. (2006). Production of pomace olive oil. *Grasas y Aceites*, 57(1), 47-55.

Stirling, R. J., Snape, C. E., & Meredith, W. (2018). The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass. *Fuel*

Processing Technology, 177, 152-158.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.023>

Subdirección General de Residuos, Dirección General de Biodiversidad y Calidad Ambiental, & Ministerio para la Transición Ecológica. (2019). *Análisis de la consideración como subproducto del orujo graso húmedo procedente de la elaboración de aceite de oliva y destinado a la extracción de aceite de orujo de oliva*. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/participacion-publica/estudiosubproductoalperujo_191120_tcm30-506764.pdf

Tai, P. (2018). *The Effect of Destoning and Enzymatic Pretreatments on the Biofuel Production from Olive Cake*. Faculty of California Polytechnic State University, San Luis Obispo.

Tomás-Barberán, F. A. (2003). *Los polifenoles de los alimentos y la salud* (Vol. 10, Número 2).

Topal, H., Atımtay, A. T., & Durmaz, A. (2003). Olive cake combustion in a circulating fluidized bed. *Fuel*, 82(9), 1049-1056. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00404-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00404-0)

Valiente, C., Arrigoni, E., Esteban, R. M., & Amadb, R. (1995). Chemical Composition of Olive By-Product and Modifications through Enzymatic Treatments. En *J Sci Food Agric* (Vol. 69).

Valiente, E., Corrales, J. R., Esteban, R. M., & Amadó, R. (1995). Composición de la fibra alimentaria en el orujo de aceituna. Aminoácidos asociados a la fibra insoluble, soluble y total. *Grasas y Aceites*, 46, 98-102.

Introducción general

Vidal Castro, A. M. (2019). Mejora de las características organolépticas funcionales y nutricionales de aceites de oliva vírgenes. En *Universidad de Jaén*. Universidad de Jaén.

Zervakis, G., Yiatras, P., & Balis, C. (1996). Edible Mushrooms from Olive Oil Mill Wastes. En *International Biodeteriorntion & Biodegradation*.

Zhong, W., Xie, J., Shao, Y., Liu, X., & Jin, B. (2015). Three-dimensional modeling of olive cake combustion in CFB. *Applied Thermal Engineering*, 88, 322-333. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.10.086>

CAPÍTULO 1

EXPLOTACIÓN INTEGRAL DEL ORUJILLO PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA EN UN ESQUEMA DE BIORREFINERÍA



CAPÍTULO 1. EXPLOTACIÓN INTEGRAL DEL ORUJILLO PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA EN UN ESQUEMA DE BIORREFINERÍA

1. INTRODUCCIÓN

La biorrefinería se está convirtiendo en una industria prometedora para las economías emergentes, a través de un sistema de producción que integra diversos procesos de conversión de biomasa. Además, la biorrefinería provoca un impacto ambiental menor que la refinería fósil y ha sido considerada una de las principales fuentes de energía renovable del mundo para compensar el descenso de los recursos de combustibles fósiles. Esto se debe a que las características de la biomasa la convierten en una alternativa interesante a los combustibles fósiles, por su carácter renovable.

Por otra parte, los materiales de origen biomásico, están siendo estudiados por sus aplicaciones en procesos de generación de energía, debido a sus características. De hecho, en España se podrían obtener 2.625 ktep/a de energía primaria a partir de residuos agroindustriales. Además, el uso energético de la biomasa agrícola es importante para compensar el costo de la producción de biocombustibles en el futuro.

Por tanto, debido a la progresiva demanda de materias primas químicas en diferentes sectores, las investigaciones han ido dirigidas a la búsqueda de nuevas fuentes de biomasa y alternativas de extracción más eficientes.

Uno de los residuos agroindustriales utilizados como fuente de biomasa es el orujillo, un residuo sólido que queda tras la extracción del

aceite de orujo oliva crudo, mediante un proceso químico utilizando hexano como disolvente. El orujillo se compone de hueso de aceituna (30-45%), piel (15-30%) y sólidos finos de pulpa (30-50%) expresados en base seca. Además, presenta contenidos en holocelulosa ($53 \pm 10\%$), celulosa ($26 \pm 5\%$), hemicelulosa ($33,2 \pm 0,8\%$) y lignina ($40 \pm 1\%$), así como otros compuestos. Su contenido de humedad varía entre el 9% y el 12%, mientras que su poder calorífico es de unas 4.100 kcal/kg en base seca. Generalmente se utiliza como combustible, para producción de energía térmica o en plantas de cogeneración. Sin embargo, tiene el inconveniente de emitir un gran número de partículas y compuestos contaminantes como benzopirenos, debido a las altas temperaturas de los procesos de combustión.

Por ello, este estudio se centra en el uso de tratamientos hidrotérmicos, como técnica respetuosa con el medio ambiente, ya que se utiliza agua como solvente y permite la transformación de las hemicelulosas en otros sacáridos solubles de gran interés. Además, los tratamientos hidrotérmico son una tecnología prometedora para descomponer el complejo lignina-hemicelulosa-celulosa, mejorar la hidrólisis de la celulosa y aumentar la liberación de sacáridos. Por ello, este estudio se centró en una nueva técnica para el aprovechamiento integral del orujillo.

Para ello, en primer lugar, se realizó un pretratamiento hidrotérmico del orujillo con el objetivo de mejorar las propiedades energéticas del mismo y extraer productos de valor añadido en condiciones suaves. En segundo lugar, se realizó una autohidrólisis del orujillo hidrolizado para estudiar la influencia de las variables de operación (temperatura y tiempos de contacto) con la variación en la

concentración de productos de valor añadido extraídos de la fracción líquida y el rendimiento y el poder calorífico del sólido resultante. El objetivo era obtener un sólido resultante con mejores propiedades energéticas para futuros estudios de pirólisis, gasificación y combustión desde el punto de vista de su aprovechamiento energético en plantas de combustión. Los productos de valor añadido estudiados en este trabajo fueron los sacáridos, que fueron identificados y cuantificados por HPLC, porque son compuestos cruciales para obtener medios fermentables en estudios futuros.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Material de partida

El material utilizado en este estudio ha sido el orujillo, cedido por una empresa ubicada en Jaén (España). El orujillo se tamizó a un diámetro medio de partícula de 0,96 mm porque era el tamaño más representativo de la muestra. En la Figura 1.1 puede verse el aspecto del orujillo con el que se ha llevado a cabo la investigación.



Figura 1.1. Orujillo

2.2. Caracterización físico-química del orujillo

La caracterización completa del sólido fue realizada anteriormente en el grupo de investigación con orujillo de tres diámetros promedio de partícula (1.5, 0.96 y 0.42 mm).

2.3. Pretratamiento hidrotérmico (lavado)

2.3.1. Procedimiento de obtención de fracciones sólidas y líquidas del orujillo

En base a estudios previos del grupo de investigación, para optimizar el pretratamiento hidrotérmico del orujillo, se decidió utilizar temperaturas y tiempos que permitieran hacer el proceso más económico. Por esta razón, se seleccionó una temperatura de 30 °C y un tiempo de contacto de 1 h. El pretratamiento se llevó a cabo mezclando el orujillo con agua en una relación sólido/líquido del 25%. Se dejó reaccionar la mezcla en un reactor de vidrio encamisado de 1 L, conectado a un baño termostático con temperatura controlada automáticamente y con un sistema de agitación de pala simple, que puede observarse en la Figura 1.2.

El objetivo de este pretratamiento fue el de eliminar los componentes inhibidores como furfural, hidroximetilfurfural, polifenoles, precursores de alquitrán y extractos solubles en agua con el fin de mejorar las características del sólido para la siguiente extracción hidrotérmica a presión (autohidrólisis). El sólido resultante también se caracterizó fisicoquímicamente por triplicado según Pérez et al 2018b.

Se tomaron alícuotas de las fracciones líquidas con el fin de medir el contenido de sacáridos extraídos del orujillo mediante HPLC.

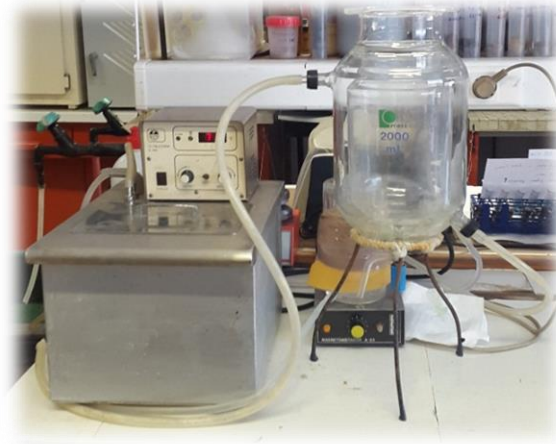


Figura 1.2. Reactor de vidrio encamisado conectado a un baño termostático.

2.3.2. Hidrólisis ácida cuantitativa

Se realizó por triplicado una hidrólisis ácida cuantitativa (QAH) de la fracción sólida resultante del pretratamiento hidrotérmico para obtener una medida analítica de la caracterización de esta fracción, en base a la norma TAPPI (TAPPI, 2018). Además, se tomaron alícuotas del líquido para determinar el contenido de holocelulosa por HPLC, mientras que se recuperaron fracciones sólidas para calcular el contenido de lignina. En la Figura 1.3. se presenta el autoclave donde se llevó a cabo la hidrólisis ácida cuantitativa.



Figura 1.3. Autoclave

2.4. Extracción por presión hidrotérmica (autohidrólisis)

En base a resultados previos del grupo de investigación, se seleccionaron las siguientes condiciones de operación: una relación sólido/líquido del 20% para asegurar una mezcla eficiente, un diámetro medio de partícula de 0,96 mm, tiempos de contacto de 30, 60 y 90 min y temperaturas de 120, 140, 160 y 180°C. El diseño experimental presentó un total de 12 experimentos combinando cada temperatura con cada tiempo. El volumen utilizado en todos los experimentos fue de 1.600 ml.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de alta presión serie RS modelo Ilshin Autoclave, equipado con un impulsor de turbina de dos palas dobles. Las fracciones sólidas resultantes de cada experimento se recuperaron mediante filtración por gravedad. Luego, se dejaron secar en una estufa de calefacción a 60°C para determinar el rendimiento gravimétrico.

Por otro lado, se tomaron alícuotas de las fracciones líquidas obtenidas con el fin de determinar el contenido de oligómeros también mediante una posthidrólisis.

En las Figuras 1.4. a y 1.4. b, se puede ver el reactor utilizado para realizar la autohidrólisis.



Figura 1.4. a. Parte exterior del reactor Ilshin Autoclave



Figura 1.4. b. Parte interna del reactor Ilshin Autoclave

2.5. Posthidrolisis

La posthidrólisis de las fracciones líquidas del tratamiento hidrotérmico se realizó según la norma TAPPI (TAPPI, 2019) para cuantificar los sacáridos, concretamente los oligómeros. El contenido de monosacáridos y disacáridos se midió mediante HPLC para determinar posteriormente el contenido de oligómeros, debido al hecho de que este tipo de sacáridos no se pueden medir directamente. El contenido de oligosacáridos es un producto de valor añadido interesante para obtener medios de fermentación y para producir bioetanol y otros productos.

2.6. Determinación de azúcares y oligómeros

Se tomaron alícuotas de la fracción líquida obtenida en el pretratamiento, en los experimentos de autohidrólisis y en los de posthidrólisis para cuantificar el contenido de sacáridos extraídos de las muestras sólidas por HPLC.

La determinación cromatográfica se realizó mediante un equipo HPLC Metrohm 940 professional IC Vario equipado con una columna Metrosep Carb 2 250/4.0 en las siguientes condiciones: fase móvil, NaOH 100 mM y NaAc 10 mM; caudal, 0,500 ml/s y temperatura de la columna, 303 K.

El contenido de sacáridos se presentó como el porcentaje de componente disuelto con respecto al total de sólidos disueltos en el líquido (% ES). Este porcentaje se determinó usando la Ecuación 1.1:

$$ES(\%) = \frac{[ES] \cdot V \cdot F_h}{(1-R) \cdot M_t} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

Donde ES (%) representa el porcentaje de azúcar o poliol disuelto con respecto a los sólidos disueltos totales en el líquido, [ES] es la concentración de azúcar o poliol disuelto en la solución en mg/L; V, es el volumen total utilizado en cada experimento y F_h , es el factor de hidratación, que es 162/180 para la glucosa (y para los polioles derivados de ésta como sorbitol) y 132/150 para la xilosa (y para el xilitol). R, representa el rendimiento del sólido (expresado en tanto por uno) y M_t , es la masa total del orujillo utilizado en cada experimento.

El contenido de oligómeros se determinó utilizando la Ecuación 1.2 para calcular el % de EO como se muestra en dicha ecuación. El % EO representa el porcentaje de oligómeros disueltos con respecto al total de sólidos disueltos en el líquido.

$$EO(\%) = \frac{([EO] \cdot F_d) - [ES]}{(1-R) \cdot M_t} \cdot V \cdot F_h \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Donde [EO] es la concentración de azúcares después de realizar la hidrólisis al líquido; F_d , es el factor de dilución cuyo valor es 3,6 en todos los casos; F_h , el factor de hidratación; R el rendimiento del sólido

(expresado en tanto por 1) y M_t , la masa total del orujillo usado en cada experimento.

2.7. Poder calorífico

El poder calorífico se calculó para el sólido resultante del pretratamiento a 30 °C y 1 h, así como para todos los sólidos resultantes de la autohidrólisis siguiendo la norma UNE-EN-ISO 18125:2018.

2.8. Modelos matemáticos

Se utilizó un diseño factorial con 4 niveles de temperatura y 3 niveles de tiempo con los datos experimentales obtenidos para el contenido en sacáridos (% ES) y oligómeros (% EO) así como el rendimiento y el poder calorífico de cada sólido resultante en la autohidrólisis. Este análisis requirió la realización de 12 experimentos con el objetivo de dilucidar la influencia de las dos variables operativas (temperatura y tiempo de contacto). Las condiciones de funcionamiento fueron: temperaturas de 120, 140, 160 y 180 °C y tiempos de 30, 60 y 90 min. La relación entre las variables dependientes (% rendimiento, % ES, % EO y el poder calorífico) y las independientes (variables de operación) se estableció mediante un modelo neuro-borroso y un modelo polinomial.

2.8.1. Modelo neuro-borroso

Este tipo de modelo combina las ventajas del sistema de lógica difusa y las redes neuronales y proporciona una poderosa herramienta de predicción. Las ecuaciones utilizadas para este modelo matemático se describen a continuación en las Ecuaciones 1.3, 1.4, 1.5 y 1.6:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^m y^l \cdot [\prod_{i=1}^n \mu_{F_i}^l(x_i, \theta_i^l)]}{\sum_{l=1}^m [\prod_{i=1}^n \mu_{F_i}^l(x_i, \theta_i^l)]} \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

donde y_e es el valor estimado de la propiedad que se modelará; μ , una regla difusa; x_i indica los valores de temperatura (T) y tiempo (t). También, se utilizó una función de dependencia gaussiana con tres niveles (bajo, medio y alto) para las dos variables. Teniendo en cuenta que, el numerador y el denominador tendrían 12 términos respectivamente.

La función de dependencia de Gauss sería de la siguiente forma:

$$\mu(\text{bajo}) = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x-x_{\text{low}}}{L}\right)^2\right) \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

$$\mu(\text{medio}) = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x-x_{\text{medium}}}{L}\right)^2\right) \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

$$\mu(\text{alto}) = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x-x_{\text{high}}}{L}\right)^2\right) \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

donde x es el valor absoluto de la variable en cuestión y L es el ancho de su distribución gaussiana.

Los parámetros y constantes se estimaron utilizando ANFIS (Adaptive Neural Fuzzy Inference System), una herramienta de edición en el paquete de software Matlab. ANFIS es una clase de red adaptativa, que es funcionalmente equivalente a un sistema de inferencia difusa, cuyo principal objetivo es optimizar y predecir el comportamiento del sistema.

2.8.2. Modelo polinomial

Se realizó un ajuste polinomial utilizando el software Statgraphics donde los datos experimentales se ajustaron al siguiente polinomio de segundo orden que aparece en la Ecuación 1.7:

$$Y = Y_0 + Y_1T + Y_2t + Y_3T^2 + Y_4t^2 + Y_5Tt \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

donde Y, representa las variables dependientes; T y t, son los valores normalizados de las variables de operación (temperatura y tiempo, respectivamente) e Y_0 - Y_5 , son las constantes estimadas por el modelo.

Los valores de las variables independientes se normalizaron a valores de -1 a +1 mediante el uso la Ecuación 1.8:

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (\text{Ecuación 1.8})$$

donde X_n , es el valor normalizado de temperatura o tiempo; X, es el valor experimental absoluto de la variable estudiada; X_{\max} y X_{\min} , son los valores máximo y mínimo de la variable seleccionada respectivamente y \bar{X} es el promedio de X_{\max} y X_{\min} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados del pretratamiento hidrotérmico (lavado)

El pretratamiento hidrotérmico del orujillo a 30 °C y 1 h proporcionó buenos resultados, comparados con los obtenidos en estudios anteriores a mayor temperatura y tiempos de contacto más largos, por lo que el proceso resultó más óptimo y económico. Además, se obtuvo un poder calorífico del sólido de 4751 kcal/kg, mayor que el del orujillo nativo (4080 kcal/kg).

Este valor también fue superior al valor obtenido en la bibliografía que fue de 4100 kcal/kg en base seca. Por tanto, sólo con un pretratamiento hidrotérmico a 30 °C durante 1 h el orujillo aumenta su poder calorífico en un 16,44 %, lo que le confiere un alto valor como

combustible. Esto posiblemente se deba al hecho de eliminar precursores de alquitranes, extractos solubles en agua y polifenoles.

El porcentaje de rendimiento medio obtenido en el lavado fue de $83,23\% \pm 3,3$. Cabe señalar que la desviación estándar del porcentaje de rendimiento fue alta debido a la heterogeneidad del material.

3.1.1. Características físico-químicas del orujillo

La Tabla 1.1. muestra los resultados obtenidos en la caracterización físico-química del orujillo lavado a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 h.

Tabla 1.1. Caracterización físico-química del orujillo lavado a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1h.

	% Orujillo	% Extractos Hidrosolubles
	67.75	32.25 hemicelulosas
	En el sólido libre de extractos	En el sólido total
Lignina	38.92 %	57.45 %
Glucosa	14.15 %	20.89 %
Xilosa	14.67 %	21.65 %
Holocelulosa	28.83 %	42.54 %

El porcentaje de orujillo total fue bastante alto y similar al resultado obtenido por otros autores para orujillo con el mismo diámetro medio de partícula en condiciones más suaves que esta como se ha

mencionado anteriormente. Esto significa que la mayoría de los extractos solubles en agua podrían extraerse solo con un lavado a 30 °C y 1 h.

Por otra parte, en cuanto a las características físico-químicas del orujillo tratado a 30 °C y 1 h, cabe destacar que el porcentaje de lignina fue bastante alto (57,45%), lo que significa que el sólido resultante es rico en lignina. La lignina tiene un papel importante en la formación de carbón renovable y esto afecta directamente a la descomposición térmica de la biomasa en la segunda etapa de una atmósfera oxidante. Por tanto, el porcentaje de lignina obtenido para el orujillo es un dato relevante para la explotación integral de sólidos en futuros estudios de pirólisis, gasificación y combustión.

Los resultados obtenidos para el contenido de lignina fueron contrastados con otros autores y cabe señalar que hubo diferencias entre ellos porque las condiciones del pretratamiento hidrotérmico en el primer estudio eran diferentes a las ya mencionadas y en el segundo estudio no se hizo lavado.

En cuanto al porcentaje de holocelulosa fue inferior al contenido de lignina. Además, estos resultados fueron contrastados con otros autores y también fueron similares desde el punto de vista de la heterogeneidad del orujillo y los tamaños de partícula considerados en cada estudio.

3.1.2. Extracción de sacáridos en el pretratamiento hidrotérmico

La Tabla 1.2 muestra los % ES de los sacáridos obtenidos en la fracción líquida del pretratamiento hidrotérmico calculados mediante la ecuación (1) y las concentraciones de los sacáridos identificados por HPLC.

Tabla 1.2. ES% de la extracción de sacáridos en el pretratamiento hidrotérmico.

	Glucosa	Xilosa	Fructosa	Sacarosa
mg/L	1303.16	267.60	345.20	1442.11
ES%	2.14	0.45	0.55	2.48

Los resultados obtenidos de las extracciones líquidas en el pretratamiento hidrotérmico y las concentraciones de sacáridos identificadas, muestran que la sacarosa es el porcentaje más alto en la fracción líquida con un valor de 2,48 %. Esto puede deberse al hecho de que la sacarosa es un dímero y se disuelve fácilmente, pero es difícil de romper en los dos monómeros en la hidrólisis. El contenido de glucosa fue 2.14 %, un valor cercano al de la sacarosa, además ambos fueron los sacáridos con las concentraciones más altas.

Sin embargo, la concentración extraída y, en consecuencia, el % ES de la xilosa (0,45 %) y la fructosa (0,55 %) fueron bastante más bajos, posiblemente debido a que estas condiciones fueron demasiado suaves para extraer esos productos.

3.2. Autohidrólisis

La autohidrólisis en este estudio fue una técnica innovadora porque no se había utilizado antes con el orujillo. Otros autores utilizaron la autohidrólisis con residuos lignocelulósicos como la mazorca de maíz, el serrín de pino radiata y las cáscaras de avellana entre otros.

Además, en este estudio se realizó un pretratamiento hidrotérmico antes de la autohidrólisis para preparar el sólido para este proceso como se mencionó anteriormente. Mientras que en otros

estudios se utilizó directamente la autohidrólisis con el material de biomasa o se utilizó la explosión de vapor como pretratamiento del orujillo o con otros residuos de aceituna como el alpeorujo. Sin embargo, este estudio utilizó como pretratamiento hidrotérmico un lavado a 30 °C y 1 h que hizo que el proceso fuera menos costoso y más ecológico con el medio ambiente.

La Tabla 1.3. presenta los porcentajes del rendimiento gravimétrico obtenidos, así como los porcentajes ES en cada experimento de la autohidrólisis.

Tabla 1.3. Resultados obtenidos en los experimentos de autohidrólisis.

T, °C	t, min	Rendimiento %	Glucosa ES%	Xilosa ES%	Fructosa ES%	Sacarosa ES%
120	30	92.90	3.04	0.04	1.69	1.18
140	30	90.05	1.85	0.04	1.29	0.68
160	30	81.97	1.29	0.68	0.49	0.61
180	30	68.26	0.35	3.33	0.00	2.31
120	60	95.41	4.12	0	2.43	1.68
140	60	90.59	2.51	0.02	0.74	0.54
160	60	77.59	0.02	0.38	0.27	0.73
180	60	69.40	0.79	2.74	0.00	1.46
120	90	91.72	2.22	0.01	1.29	0.84
140	90	87.63	1.67	0.03	0.80	0.37
160	90	74.53	0.14	0.98	0.56	1.87
180	90	67.04	0.37	0.81	0.00	0.00

Los resultados muestran que los porcentajes de rendimiento gravimétrico obtenidos eran aún bastante elevados, variando entre 67,04 y 95,41 %, aunque las condiciones fueron más severas que en el pretratamiento hidrotérmico y parte de los productos ya se habían extraído con él.

En consecuencia, el menor rendimiento se obtuvo a 180 °C y 90 min y fue alrededor del 67 % como se esperaba. Por lo tanto, este porcentaje debe ser considerado como el óptimo debido a que la extracción de productos de valor añadido fue mayor.

Sin embargo, las concentraciones de sacáridos disminuyeron debido a que la temperatura afectó de manera negativa y éstos también se degradaron como se muestra en la Tabla 1.3. Por otro lado, el mayor porcentaje de rendimiento se obtuvo a 120°C y 60 min. Aunque, en términos prácticos no fue el óptimo porque el porcentaje de extracción fue menor.

3.2.1. Extracción de sacáridos en la autohidrólisis

Con respecto a la extracción de sacáridos en la autohidrólisis, como puede verse también en la Tabla 1.3., el mayor valor corresponde a glucosa a 120°C y 60 min con un valor de 4.12 %. El contenido de glucosa es un dato relevante porque es crucial en la producción de bioetanol, que es un recurso útil con carbohidratos fermentables, y como se muestra en la Tabla 1.2. y en la Tabla 1.3. las fracciones líquidas estaban compuestas por este tipo de carbohidratos.

El porcentaje extraído de fructosa en las mismas condiciones fue de 2,43 %. Ambos fueron mucho mayores a los extraídos en el pretratamiento, lo que indica que las condiciones usadas en la autohidrólisis fueron más óptimas para extraer estos sacáridos y porque la sacarosa se rompió en monómeros de glucosa y fructosa. Además, la fructosa no se extrajo a una temperatura de 180 °C y tiempos de 30, 60 y 90 min, lo que se debe a que la fructosa puede degradarse a hidroximetilfurfural en estas condiciones.

Para el resto de sacáridos, el mayor porcentaje extraído fue a 180 °C y 30 min. En estas condiciones, la xilosa fue el sacárido más extraído con un valor de 3,33% mientras que en el pretratamiento hidrotérmico el % ES fue inferior a este. Además, la Tabla 1.3. muestra que el % ES de sacarosa fue de 2.31%, valor similar al obtenido en el pretratamiento hidrotérmico (Tabla 1.1.).

En general, los porcentajes ES obtenidos fueron bastante bajos debido al hecho de que el porcentaje de rendimiento del sólido fue alto en la mayoría de los experimentos de autohidrólisis. Esto posiblemente se debió a que en las condiciones en las que el porcentaje de rendimiento fue el óptimo en términos prácticos, los sacáridos se degradaron.

Se identificaron también otros productos de valor añadido como polialcoholes y polifenoles, pero serán analizados en el siguiente capítulo.

3.2.2. Extracción de oligómeros en la autohidrólisis

La Tabla 1.4. presenta los resultados obtenidos del % EO en el líquido resultante de la autohidrólisis pero como estos compuestos no se pueden medir de forma directa se utilizó la posthidrólisis como medida analítica.

Los valores más altos de oligómeros de glucosa y xilosa fueron de 55,60% y 85,87%, respectivamente. El % EO de los oligómeros de xilosa fue superior al % EO de los oligómeros de glucosa, al contrario de lo que ocurrió en la autohidrólisis. Esto posiblemente se deba al hecho de que se extrajo más glucosa que xilosa en las condiciones de posthidrólisis y utilizando la ecuación 2 los contenidos de oligómeros fueron superiores a los oligómeros de la xilosa, debido a que los oligómeros de glucosa se rompieron en moléculas de glucosa y se

extrajeron en condiciones de autohidrólisis. Mientras que los oligómeros de xilosa fueron más difíciles de romper en las moléculas de xilosa y luego sus concentraciones fueron más altas. Debido al alto % de EO, estas fracciones líquidas podrían ser útiles para realizar una posthidrólisis con el fin de romper los oligómeros y obtener más glucosa y xilosa en futuros estudios.

Tabla 1.4. Resultados obtenidos en la determinación de oligómeros en la autohidrólisis.

T, °C	t, min	Rendimiento másico, %	Oligómeros de glucosa EO%	Oligómeros de xilosa EO%
120	30	92.90	30.87	14.50
140	30	90.05	37.80	17.53
160	30	81.97	20.88	56.00
180	30	68.26	4.09	32.32
120	60	95.41	55.60	21.25
140	60	90.59	38.44	24.15
160	60	77.59	16.27	85.87
180	60	69.40	2.23	9.35
120	90	91.72	33.62	14.32
140	90	87.63	33.03	30.92
160	90	74.53	9.43	69.63
180	90	67.04	1.24	1.66

Los resultados para el contenido de oligómeros medidos de forma indirecta a partir de la posthidrólisis, solo se determinaron para la glucosa y la xilosa. Los valores más altos de oligómeros de glucosa y xilosa fueron 55,60% y 85,87%, respectivamente. Cabe destacar también, que fue posible extraer 4 g de oligómeros de glucosa por 100 g de sólido en las condiciones de 140 °C y 90 min. Además, el poder calorífico de este sólido resultante fue bastante alto y mejor que el del orujillo nativo. Del mismo modo, se obtuvieron 19,24 g de oligómeros de xilosa por 100 g

de sólido a 160 °C y 60 min, dejando un sólido con alto poder calorífico también.

Dependiendo del objetivo de futuros estudios se podría optar por el primero o el segundo de los sólidos. Esto se debe a que el primer sólido sería útil para producir medios de fermentación y bioetanol mientras que el segundo sólido mencionado podría ser útil para obtener xilitol. Además, ambos tenían un alto poder calorífico para futuros procesos de pirólisis, gasificación y combustión. Por tanto, la valorización del orujillo fue completa.

3.3. Resultado de los modelos matemáticos en la autóhidrolisis

Los resultados de la modelización de los resultados experimentales mostraron que el modelo neuro-borroso producía un mejor ajuste que el polinomial. Esto se debe al hecho de que el ajuste neuro-borroso se adapta mejor al rendimiento de los resultados porque la superficie neural-difusa sigue una tendencia gaussiana y presenta una ecuación más compleja. Sin embargo, los ajustes polinómicos fueron bastante más rígidos para ajustar los datos adecuadamente.

Aunque hay un punto de máximo rendimiento a 120 °C y 60 min, el mejor rendimiento fue el más pequeño porque corresponde a la mayor extracción líquida de sacáridos y las condiciones fueron 180 °C y 90 min. Tanto la glucosa como la fructosa presentaron un comportamiento similar con un punto óptimo de extracción a 120 °C y 60 min. Debido posiblemente a que al ser isómeros presentan el mismo comportamiento.

Sin embargo, para la xilosa el rendimiento fue bastante diferente, posiblemente debido a que la xilosa es una aldopentosa, mientras que la

glucosa es una aldohexosa y la fructosa es una cetohehexosa. El máximo de extracción de xilosa se obtuvo a 180 °C y 30 min.

Para la sacarosa se obtuvieron tres puntos máximos, aunque el de mayor extracción fue a 180 °C y 30 min. Además, cabe señalar que el rendimiento de la sacarosa fue muy diferente posiblemente porque la sacarosa es un dímero mientras que la xilosa, la glucosa y la fructosa son monómeros.

También se calcularon los coeficientes de correlación de los ajustes neuro-borrosos y polinómicos, donde se puede destacar que los coeficientes de correlación (R^2) de los ajustes neuro-borrosos fueron 1 para la glucosa y 0,9999 para el resto de sacáridos y el rendimiento másico.

Sin embargo, en el caso de los ajustes polinómicos, todos ellos fueron inferiores a 0,9999 debido a que los coeficientes de correlación de los ajustes polinómicos fueron menores cuando las gráficas de superficie de los ajustes neuro-borrosos fueron más complejas.

Se obtuvieron las ecuaciones para cada ajuste polinomial, con temperaturas de 120, 140 y 160 °C y con temperaturas de 140, 160 y 180 °C respectivamente.

Los ajustes del modelo neuro-borroso para los oligómeros de glucosa, presentaron un punto máximo a 120 °C y 60 min, al igual que sucedió con la extracción de la glucosa. No obstante, los porcentajes de extracción de xilosa fueron mucho más elevados que los porcentajes de extracción de glucosa. Igualmente, para los oligómeros de xilosa, el punto óptimo de extracción fue a 160 °C y 60 min. Además, fue mayor

el porcentaje de extracción de oligómeros de xilosa al de oligómeros de glucosa.

3.4. Poder calorífico

Se llevó a cabo un estudio del poder calorífico de todos los sólidos resultantes de la autohidrólisis para ver si las características de los sólidos mejoraban en condiciones severas. Cabe destacar que todos los valores fueron superiores a los obtenidos en el pretratamiento hidrotérmico excepto el obtenido a 180 °C y 90 min. Eso puede deberse a que, bajo estas condiciones, la lignina también se degrade y es este compuesto el que le confiere el poder calorífico al orujillo. Además, el poder calorífico disminuyó al aumentar la temperatura.

Los sólidos mejoraron su poder calorífico con las condiciones de autohidrólisis, llegando a un valor próximo a las 6000 kcal/kg, valor que puede ser comparable a otros combustibles. Los mejores valores se obtuvieron a 120 °C y 30 y 60 min. Esto significa que los sólidos resultantes con los rendimientos máxicos más altos tenían el poder calorífico más alto.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se estudió la optimización del pretratamiento hidrotérmico utilizado en estudios previos, pero operando con condiciones suaves y haciendo el proceso más viable económicamente.

Los porcentajes de extracciones de la autohidrólisis y poshidrólisis mostraron que las fracciones líquidas obtenidas en la autohidrólisis eran ricas en sacáridos y fue posible obtener 4 g de oligómeros de glucosa por 100 g de sólido. Por tanto, sería útil como medio precursor fermentable para la producción de bioetanol.

Por otro lado, el poder calorífico de los sólidos resultantes aumentó sensiblemente tratando el sólido hidrotérmicamente. En consecuencia, las propiedades energéticas del orujillo se mejoraron utilizando un proceso ecológico y emitiendo menos partículas al aire.

Los resultados obtenidos en este capítulo están más desarrollados y fueron publicados en el artículo que se muestra a continuación.

A. Gálvez-Pérez, A. Pérez, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Blázquez. Integral exploitation from olive cake for energy production in a biorefinery scheme. *Process Safety and Environmental Protection*, 131, 2019, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.09.010>



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Process Safety and Environmental Protection

journal homepage: www.elsevier.com/locate/psep

IChemE

Integral exploitation from olive cake for energy production in a biorefinery scheme



A. Gálvez-Pérez, A. Pérez*, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Blázquez

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 July 2019

Received in revised form 9 September 2019

Accepted 10 September 2019

Available online 13 September 2019

Keywords:

Biomass

Calorific value

Olive cake

Oligomers

Saccharides

ABSTRACT

This research aims to optimize the hydrothermal pretreatment based on previous studies, with the objective of extracting and determining value-added products from olive cake, and improve the energy solid properties. For this purpose, a hydrothermal pretreatment following of an autohydrolysis of the resulting solid were carried out in a biorefinery scheme.

To the best of our knowledge this process has not been previously tested with olive cake by other authors. The conditions of the hydrothermal pretreatment were 30 °C and 1 h to prepare a suitable solid with mild conditions because polyphenols, water soluble extracts and tars precursors were eliminated. Sucrose was the value-added product with the best extraction 2.48% at this conditions. Therefore, resulting solids were subjected to an autohydrolysis to improve the value-added products extractions. The autohydrolysis was based on a design of experiments with temperatures of 120, 140, 160 and 180 °C and time of 30, 60 and 90 min to study the influence between the independent variables and the dependent variables (yield % and calorific value from each resulting solid and saccharides extractions from liquid extracted). The saccharides extracted were glucose, xylose, fructose, sucrose and glucose and xylose oligomers. Glucose and xylose oligomers contents were highest with 4 g and 19.24 g per 100 g of solid respectively. The solid energy properties were improved because a solid with a calorific value of 5970 kcal/kg was obtained. All experimental results were fitted to neural-fuzzy and polynomial model.

© 2019 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

INDICIOS DE CALIDAD

Revista: Process Safety and Environmental Protection.

ISSN: 0957-5820

Factor de Impacto en el 2019: 4.966

Cuartil en 2019 en la Categoría de Ingeniería Química:

Ranking: 23/143 Cuartil: Q1 Percentil: 84,27

Cuartil en 2019 en la Categoría de Ingeniería Medioambiental:

Ranking: 13/53 Cuartil: Q1 Percentil: 76,42

Número de Citas: 10

INTEGRAL EXPLOITATION FROM OLIVE CAKE FOR ENERGY PRODUCTION IN A BIOREFINERY SCHEME

Gálvez-Pérez, A., Pérez, A.*, Calero, M., Martín-Lara, M.A.,
Blázquez, G.

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

* Corresponding author. +349583313 *E-mail*: aperezm@ugr.es

Abstract

This research aims to optimize the hydrothermal pretreatment based on previous studies, with the objective of extracting and determining value-added products from olive cake, and improve the energy solid properties. For this purpose, a hydrothermal pretreatment following of an autohydrolysis of the resulting solid were carried out in a biorefinery scheme.

To the best of our knowledge this process has not been previously tested with olive cake by other authors. The conditions of the hydrothermal pretreatment were 30°C and 1h to prepare a suitable solid with mild conditions because polyphenols, water soluble extracts and tars precursors were eliminated. Sucrose was the value-added product with the best extraction 2.48% at these conditions. Therefore, resulting solids were subjected to an autohydrolysis to improve the value-added products extractions. The autohydrolysis was based on a design of experiments with temperatures of 120, 140, 160 and 180°C and time of 30, 60 and 90min to study the influence between the independent

variables and the dependent variables (yield % and calorific value from each resulting solid and saccharides extractions from liquid extracted). The saccharides extracted were glucose, xylose, fructose, sucrose and glucose and xylose oligomers. Glucose and xylose oligomers contents were highest with 4g and 19.24g per 100g of solid respectively. The solid energy properties were improved because a solid with a calorific value of 5970 kcal/kg was obtained. All experimental results were fitted to neural-fuzzy and polynomial model.

Keywords: *biomass; calorific value; olive cake; oligomers; saccharides.*

1. INTRODUCTION

Biorefinery is becoming a promising industry for emerging economies, through a production system that integrates biomass conversion processes (Alves-Ferreira et al., 2017; Moreira et al., 2018). In addition, biorefinery causes an environmental impact lower than fossil refinery (Yan et al., 2017) and it has been considered one of the world's leading renewable energy sources to offset the descent of fossil fuel resources (Hernández et al., 2014; Molino et al., 2016; Quesada et al., 2018a). This is for the fact that biomass characteristics become it in an interesting alternative to fossil fuels, because of its renewable character (Soria-Verdugo et al., 2015).

Biomass materials are being studied for their applications in power generation processes due to their characteristics too (Pérez et al., 2018b). In fact, 2,625ktoe/y of primary energy could be obtained from agroindustrial waste in Spain (Williams et al., 2017). Moreover, energy use of agricultural biomass is important to offset the cost of biofuel production in the future (Almendros et al., 2015; He et al., 2017; Li et al., 2015).

Therefore, due to the progressive demand for chemical raw materials in different sectors, the researches have been looking for new sources of biomass and more efficient extraction alternatives (Gündoğdu et al., 2016; Iáñez-Rodríguez et al., 2019).

For this reason, one of the agro-industrial waste used as biomass source is olive cake, which is the solid residue that remains after the extraction of the olive oil from the olive pomace by a chemical process using hexane as a solvent (Banat et al., 2007; Callejo López et al., 2015; Martín-Lara et al., 2019, 2018).

Olive cake is composed of olive stone (30-45%), peel (15-30%) and fine solids of pulp (30-50%) expressed on dry basis. Furthermore, olive cake also presents contents in holocellulose ($53 \pm 10\%$), cellulose ($26 \pm 5\%$), hemicellulose ($33.2 \pm 0.8\%$) and lignin ($40 \pm 1\%$), as well as other compounds. Its moisture content varies between 9% and 12%, whereas its heating value is about 4.100 kcal/kg on dry basis (Callejo et al., 2010)

Olive cake is commonly used to obtain heat for drying olive pomace, to produce power generation or cogeneration in biomass plants (Callejo López et al., 2015).

However, the use of olive cake for energy purposes has the disadvantage of emitting a large number of particles. Moreover, it generates benzopyrenes as a result of the high temperatures reached in combustion processes (Callejo et al., 2010).

Consequently, this study focuses on the hydrothermal treatments of olive cake as an environmental friendly technique. Hydrothermal treatments are a key step in the conversion procedure (Lama-Muñoz et

al., 2014) because they use water as a solvent and allow the transformation of hemicelluloses in other soluble saccharides of great interest. Besides, hydrothermal treatments are a promising technology for breaking down the lignin-hemicellulose-cellulose complex, improving cellulose hydrolysis and increasing saccharides liberation (Yan et al., 2017).

Therefore, this study was focused on a new technique to exploit the olive cake entirely. First, a hydrothermal pretreatment with temperatures and times lower than in previous studies (30°C and 1h) was carried out with the objective of improving the olive cake energy properties and of extracting value-added products with mild conditions. Second, an autohydrolysis with the hydrolysed olive cake was carried out to study the influence of the operational variables (temperature and time) with the variation in the value-added products extracted concentration of the liquid fractions, and the yield% and the calorific value from resulting solids. This was for the purpose of obtaining a resulting solid with better energy properties to future studies of pyrolysis, gasification and combustion from the point of view of its energy exploitation in combustion plants. Saccharides were the value-added products studied in this work. They were identified and quantified by HPLC because they are crucial compounds to obtain fermentable media in future studies.

2. METHODS AND MATERIALS

2.1. RAW MATERIAL

The material used in this study was olive cake. It was provided by a company located in Jaen (Spain). The olive cake was sifted to an

average particle diameter of 0.96mm because it was the most representative size of the sample.

2.2. PHYSIOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF OLIVE CAKE

The characterization of the raw material was carried out before by (Quesada et al., 2018b) and (Pérez et al., 2018a) with olive cake of three average particle diameter (1.5, 0.96 and 0.42mm).

2.3. HYDROTHERMAL PRETREATMENT (WASHING)

2.3.1. Procedure for obtaining solid and liquid fractions from olive cake

Based on other studies of the research group, this study was focused on the optimization of the olive cake hydrothermal pretreatment using a lower temperature and time than in previous studies as in (Pérez et al., 2018a) and (Pérez et al., 2018c), in order to do the process with milder conditions that are more economical.

For this reason, olive cake was subjected to isothermal hydrothermal pretreatments at 30°C for 1h in order to study the gravimetric yield of the olive cake. To this end, samples of olive cake were mixed with water in a solid/liquid ratio of 25%. The mixing was allowed to react in a jacketed glass reactor of 1L, connected to a thermostatic bath with automatically controlled temperature. In addition, the reactor was equipped with a shaking system of simple blade.

This pretreatment was carried out to remove the inhibiting components as furfural, hydroxymethylfurfural, polyphenols, tars precursors and water soluble extracts in order to improve the solid

characteristic for the following pressure hydrothermal extraction (autohydrolysis). The resulting solid was also characterized physio-chemically in triplicate according to Pérez et al., (2018b).

Aliquots of the liquid fractions were taken with the purpose of measuring the content of saccharides extracted from olive cake by HPLC.

2.3.2. Quantitative acid hydrolysis (QAH)

A QAH of the solid fraction from hydrothermal pretreatment was carried in triplicate to obtain an analytical measure of the solid characterization as aforementioned. This was carried out based on the standard TAPPI (TAPPI, 2018).

Aliquots from the liquid were taken in order to determine the holocellulose content by HPLC whereas solid fractions were recovered to calculate the lignin contain.

2.4. HYDROTHERMAL PRESSURE EXTRACTION (AUTOHYDROLYSIS)

Based on the previous results of the group the following conditions were selected: a solid/liquid ratio of 20% for ensuring an efficient mixing, an average particle diameter of 0.96mm, operating times of 30, 60 and 90min and operating temperatures of 120, 140, 160 and 180°C. The experimental design presented a total of 12 experiments combining each temperature with each time. The volume used in all experiments was of 1,600ml.

The experiments were carried out in a high pressure reactor RS series model Ilshin Autoclave equipped with a turbine impeller with two double blades filled with the resulting olive cake from washing.

The resulting solid fractions of each experiment were recovered by gravity filtration. Then, they were left to dry in the oven at 60°C until completely dry to determine the gravimetric yield.

On the other hand, aliquots of the liquid fractions obtained were taken in order to obtain the oligomers content too by a posthydrolysis.

2.5. POSTHYDROLYSIS

The posthydrolysis of liquid fractions from hydrothermal treatment was carried out according to TAPPI (TAPPI, 2018) to quantify the saccharides, concretely the oligomers, as a quantitative measure. Monosaccharides and disaccharides content was measured by HPLC in order to subsequently determine the oligomers content. Due to the fact that this kind of saccharides could not measure directly. The oligosaccharide content is an interesting value-added products to obtain fermentation media and to produce bioethanol and other products.

2.6. SUGARS AND OLIGOMERS DETERMINATION

Aliquots of the liquid fraction obtained in the washing, in the experiments of autohydrolysis and in posthydrolysis were taken to quantify the content of saccharides extracted in the solid samples by HPLC.

The chromatographic determination was performed using an equipment HPLC Metrohm 940 professional IC Vario equipped with a column MetrosepCarb 2 250 / 4.0. under the following conditions:

mobile phase, 100mM NaOH and 10mM NaAc; flow rate, 0.500mL/s; and column temperature, 303K.

Saccharides content was presented as the percentage of dissolved component with respect to total dissolved solids in the liquid (ES %). This percentage was determined based on (Pérez et al., 2018a).

The oligomers content was determined using the EO% equation as shown in Equation 2 of (Pérez et al., 2018a). EO% represents the percentage of dissolved oligomers with respect to the total dissolved solids in the liquor (Pérez et al., 2018a).

2.7. CALORIFIC VALUE

The calorific value was calculated for the resulting solid at 30°C and 1h as well as for all resulting solids from the autohydrolysis following the standard UNE-EN-ISO 18125:2018 (AENOR, 2018).

2.8. MATHEMATICAL MODELS

A factorial design with 4 levels for temperature and 3 levels for time was used with the experimental data obtain from saccharides ES% and EO% as well as the yield and the calorific value of each resulting solid in autohydrolysis. This analysis required performing 12 experiments with the objective of elucidating the influence of the two operational variables (temperature and contact time). The operating conditions were: temperatures of 120, 140, 160 and 180°C and times of 30, 60 and 90min. The relationship between the dependent variables (yield %, ES%, EO% and the calorific value) and the independent (operational) variables was established by using a neural-fuzzy model and a polynomial model (Douglas C. Montgomery, 2004).

2.8.1. Neural-fuzzy model

Neural-fuzzy model was used in order to fit the data. This type of model combines the advantages of fuzzy logic system and neural networks and providing a powerful prediction tool (Jang et al., 1997; Rodríguez et al., 2008; Zadeh, 1965; Zamudio et al., 2011). The equations used to this mathematical model was described in (Pérez et al., 2018a).

The parameters and constants were estimated by using the ANFIS (Adaptive Neural Fuzzy Inference System) an edit tool in the Matlab software suite. ANFIS is a class of adaptive network, which is functionally equivalent to a diffuse inference system, whose principal objective is to optimise and predict the system behaviour (Calero et al., 2018).

2.8.2. Polynomial model

A polynomial fitting was carried out using Statgraphics software. Experimental data were fitted to the equation that was described in (Pérez et al., 2018a) but with less operational variables. Therefore, the experimental data were fitted to the following second order polynomial:

$$Y = Y_0 + Y_1T + Y_2t + Y_3T^2 + Y_4t^2 + Y_5Tt \quad (1)$$

Were Y was the dependent variables (mass yield%, ES%, EO% and the calorific value); T and t are the normalised values of the operational variables (temperature and time); and Y_0 - Y_5 are the constants estimated by the model.

The values of the independent variables were normalized to values from -1 to +1 by using the following equations:

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{max} - X_{min}} \quad (2)$$

Where X_n is normalized value of temperature or time; X is the absolute experimental value of the variable studied; X_{max} and X_{min} are the maximum and minimum values of the selected variable respectively and \bar{X} are the average of X_{max} and X_{min} (Pérez et al., 2018a).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. RESULTS IN HYDROTHERMAL PRETREATMENT (WASHING)

The process used in this study improved the hydrothermal treatment realised for (Pérez et al., 2018a) because the washing conditions were at 30°C and 1h instead of using temperatures of 50, 70 and 90°C and times longer than 1h. Therefore, this process was more optimal and more economical than in previous studies. Furthermore, the energy properties from resulting solid increased because its calorific value was 4751kcal/kg a higher value than the obtained in previous studies to native olive cake which was of 4080kcal/kg (Quesada et al., 2018b). This value was also higher than the value obtained in bibliography which was of 4100 kcal/kg on dry basis (Callejo et al., 2010). Therefore, only with a hydrothermal pretreatment at 30°C for 1h the olive cake increased its calorific value in a 16.44% and this confer it a high value as a fuel. This is possibly for the fact that the elimination of tars precursors, water soluble extracts and polyphenols from olive cake. Therefore, the resulting solid obtained after this process was more suitable to the autohydrolysis.

The obtained average yield percentage in the washing was $83.23\% \pm 3.3$. It should be noted that yield percentage standard deviation was high enough because the material is very heterogeneous.

3.1.1. Physic-chemical characterization of olive cake

Table 1 shows the results obtained from physic-chemical characterization from olive cake washed at 30°C and 1h.

Table 1 shows the percentage of total olive cake, water soluble extracts, lignin content, as well as glucose and xylose contents that represent the holocellulose content of sample.

The total olive cake percentage was quite high and it was similar to the result obtained by (Pérez et al., 2018a) for olive cake with the same average particle diameter using milder conditions than this one as aforementioned. This means that the majority of water soluble extracts could be extracted only with a washing at 30°C and 1h.

It should be noted that the lignin percentage was quite high (57.45%), what means the resulting solid is rich in lignin. Lignin has an important role in the formation of renewable coal and this directly affects to thermal decomposition of biomass in the second stage of an oxidizing atmosphere (Erdocia et al., 2014). Therefore, the lignin percentage obtained for the olive cake is a relevant data for the integral exploitation of solid in future studies of pyrolysis, gasification and combustion.

The obtained results for lignin content were checked with other authors such as (Pérez et al., 2018a) and with (Quesada et al., 2018b) and it should be noted that there was differences among them because of the conditions of the hydrothermal pretreatment in the first studio were

different as aforementioned and the second studio was not done the washing.

Table 2: Physico-Chemical characterization from olive cake washed at 30°C and 1h.

	Olive cake %	Water Soluble Extracts %
	67.75	32.25 hemicelulosas
	Free of extracts %	Total solid %
Lignin	38.92	57.45
Glucose	14.15	20.89
Xylose	14.67	21.65
Holocellulose	28.83	42.54

Regarding the holocellulose percentage it should be highlighted that was lower than the lignin content. Moreover, these results were contrasted with other authors as (Delgado-Moreno et al., 2017; Neifar et al., 2013). These results were also similar from the point of view of olive cake heterogeneity and the particle sizes considered in each studio.

3.1.2. Saccharides extraction in hydrothermal pretreatment

Table 2 shows the results obtained from liquid extractions in hydrothermal pretreatments calculated using equation 1 of (Pérez et al., 2018a) and the concentrations of saccharides identified by HPLC.

Table 2: ES% from saccharides extraction in hydrothermal pretreatment.

	Glucose	Xylose	Fructose	Sucrose
mg/L	1303.16	267.60	345.20	1442.11
ES%	2.14	0.45	0.55	2.48

Table 2 shows that sucrose ES% is the highest percentage in the liquid fraction with a value of 2.48%. This may be due to the fact that sucrose is a dimer and it is easily dissolved but hard to break into the two monomers in the hydrolysis. Glucose ES% was 2.14%, a value close to ES% of sucrose because as shown in Table 2 both were the saccharides with the highest concentrations. However, the extracted concentration and consequently the ES% of xylose (0.45%) and fructose (0.55%) were quite lower possibly for the fact that these conditions were mild enough to extract those products.

3.2. AUTOHYDROLYSIS RESULTS

The autohydrolysis in this study was an innovative technic because it has not been used with olive cake before. Other authors used the autohydrolysis with lignocellulosic waste(Conde et al., 2011) corncob (Ruiz et al., 2013) pinus radiata sawdust (Rigual et al., 2019) and hazelnut shells (Pérez-Armada et al., 2019) among other. Furthermore, in this study it was done a hydrothermal pretreatment before the autohydrolysis to prepare the solid to this process as aforementioned. Whereas in other studies used directly the

autohydrolysis with the biomass material or used the steam explosion as pretreatment of olive cake (Felizón et al., 2000) or with other olive waste as the alpeorujo (Rodríguez et al., 2007). However, this study used as hydrothermal pretreatment a washing at 30°C and 1h that made the process less expensive and more environmental-friendly.

Table 3 presents the obtained gravimetric yield percentages as well as the ES% obtained in autohydrolysis experiments. It should be noted that the gravimetric yield percentages were still quite high and varied between 67.04 and 95.41%, although the conditions were more severe than in hydrothermal pretreatment and part of the products were already extracted with it.

Table 3: Results of autohydrolysis experiments.

T, °C	t, min	Yield %	Glucose ES%	Xylose ES%	Fructose ES%	Sucrose ES%
120	30	92.90	3.04	0.04	1.69	1.18
140	30	90.05	1.85	0.04	1.29	0.68
160	30	81.97	1.29	0.68	0.49	0.61
180	30	68.26	0.35	3.33	0.00	2.31
120	60	95.41	4.12	0	2.43	1.68
140	60	90.59	2.51	0.02	0.74	0.54
160	60	77.59	0.02	0.38	0.27	0.73
180	60	69.40	0.79	2.74	0.00	1.46
120	90	91.72	2.22	0.01	1.29	0.84
140	90	87.63	1.67	0.03	0.80	0.37
160	90	74.53	0.14	0.98	0.56	1.87
180	90	67.04	0.37	0.81	0.00	0.00

Consequently, the smaller yield was obtained at 180°C and 90min and it was about 67%, as expected. Due to the fact that the solid sample had a high percentage in olive cake as shown in Table 1, and it should be noted that these values were similar between them. Therefore, this

percentage it should be considered as the optimum because of the extraction of value-added products was greater. However, the saccharides concentrations decreased because the temperature affected in a negative way and these were degraded as shown in Table 3 too.

On the other hand, the highest yield percentage was obtained at 120°C and 60min. Nevertheless, in practical terms was not the optimum because the extraction percentage was lower.

3.2.1. Saccharide extractions in autohydrolysis

Table 3 also shows that the highest ES% of the analysed saccharides corresponds to glucose at 120°C and 60min with a value of 4.12%. Glucose content is a relevant data because it is crucial in the production of bioethanol, which is a useful resource with fermentable carbohydrates (Fink et al., 2012) and as shown in Tables 2 and 3 the liquid fractions were composed by this kind of carbohydrates. The biggest ES% of fructose was obtained at the same conditions with a value of 2.43%.

It should be highlighted that the ES% of glucose (4.12%) and fructose (2.43%) in autohydrolysis were much higher than in hydrothermal pretreatment as shown in Table 1. This means that the conditions of autohydrolysis were more optimal to extract these saccharides and because sucrose was broken in glucose and fructose monomers (Cardini et al., 1955). Therefore, their ES% increased.

Furthermore, Table 3 shows that fructose was not extracted at temperature of 180°C and times of 30, 60 and 90min. This is due to the fact that fructose may be degraded to hydroxymethylfurfural (Solís, 2014) losing three water molecules and one hydrogen at these conditions.

For the rest of saccharides, the highest ES% was obtained at 180°C and 30min. At these conditions, xylose was the most extracted saccharide with a value of 3.33% whereas in the hydrothermal pretreatment the ES% was lower than this one. In addition, Table 3 shows that ES% of sucrose was 2.31%, a similar value to that obtained in the hydrothermal pretreatment (Table 1).

In general, the obtained ES% were quite low due to the fact that the solid yield% were high in most of autohydrolysis experiments as shown in Table 3. This was possibly because at the conditions in which the yield% was the optimum in practical terms the saccharides were degraded.

Other value-added products such as polyalcohols and polyphenols were identified but they will be analysed in other studies.

3.2.2. Oligomers extractions in autohydrolysis.

Table 4 presents the obtained results of EO% in resulting liquid of autohydrolysis but as these compounds cannot be measure of a direct form it was used the posthydrolysis as analytic measure. In this case only glucose, xylose and a polyalcohol content were obtained by HPLC. For that reason, only glucose and xylose oligomers contents were determined. The highest values of glucose and xylose EO% were 55.60% and 85.87% respectively. Xylose oligomers EO% was higher than the EO% of glucose oligomers, the opposite that occurred in autohydrolysis. This is possibly for the fact that more glucose than xylose was extracted at the conditions of posthydrolysis and using equation 2 of (Pérez et al., 2018a) the oligomers contents were higher to xylose oligomers. Due to glucose oligomers were broken in glucose molecules and were extracted in autohydrolysis conditions. Whereas xylose oligomers were more

difficult of breaking in xylose molecules and then their concentrations were higher. Due to the high EO% these liquid fractions could be useful to do a posthydrolysis in order to broke the oligomers and obtain more glucose and xylose in future studies.

Table 4 also presents the glucose and xylose oligomers content per 100g of solid. It should be noted that it was possible extract 4g of glucose oligomers per 100g of solid at the conditions of 140°C and 90min. Furthermore, as shown in Table 6 the calorific value from this resulting solid was quite high and better than the native olive cake calorific value.

Table 4: Results of oligomers determination in autohydrolysis.

T, °C	t, min	Mass yield, %	Glucose oligomers EO%	Xylose oligomers EO%	Glucose oligomers g per 100g of solid	Xylose oligomers g per 100g of solid
120	30	92.90	30.87	14.50	2,19	1,03
140	30	90.05	37.80	17.53	3,76	1,74
160	30	81.97	20.88	56.00	3,76	10,10
180	30	68.26	4.09	32.32	1,30	10,26
120	60	95.41	55.60	21.25	2,55	0,98
140	60	90.59	38.44	24.15	3,62	2,27
160	60	77.59	16.27	85.87	3,65	19,24
180	60	69.40	2.23	9.35	0,68	2,86
120	90	91.72	33.62	14.32	2,78	1,19
140	90	87.63	33.03	30.92	4,09	3,82
160	90	74.53	9.43	69.63	2,40	17,73
180	90	67.04	1.24	1.66	0,41	0,55

On the other hand, it should be highlighted that the better conditions to extract xylose oligomers were at 160°C and 60min because it was obtained 19,24g of xylose oligomers per 100g of solid. As shown

in Table 6, this solid had a high calorific value too.

Depending on the aim of future studies it could be choose the first or the second solid. This is for the fact that the first solid would be useful to produce fermentation media and bioethanol whereas the second solid mentioned could be useful to obtain xylitol. Furthermore, both of them had a high calorific value to future process of pyrolysis, gasification and combustion too. Therefore, the exploitation of olive cake was entire.

3.3. RESULTS OF MATHEMATICAL MODELS IN AUTOHYDROLYSIS

Figures 1 to 5 show the surface plots of autohydrolysis mathematical fittings. It should be noted that for each neural-fuzzy fitting there are two polynomial fittings because it was impossible to do a polynomial fitting with 4 levels of temperature and 3 levels of time. Therefore, Figures 1b to 5b correspond to polynomial fittings with temperatures of 120, 140 and 160°C and Figures 1c to 5c present polynomial fittings with temperatures of 140, 160 and 180°C.

It should be highlighted that neural-fuzzy fittings were better than polynomial fittings.

This is due to the fact that neural-fuzzy fitting was adapted better to results performance because neural-fuzzy surface followed a Gaussian tendency and presented an equation more complex. However, polynomial fittings were quite rigid to fit the data suitably.

Figures 1a, 1b and 1c show the surface plots of fitting yields. It should be noted that there is a maximum point at 120°C and 60min as shown in Table 3. However, the best yield was the smallest one because it corresponds to the greatest liquid extraction of saccharides products

and the conditions were 180°C and 90min.

Figures 2a to 2c and Figures 3a to 3c show the glucose and fructose fittings respectively. As may be seen, both glucose and fructose presented a similar tendency and they had the optimum point of extraction at 120°C and 60min. This is possibly due to the fact that they are isomers and had the same behaviour.

In the case of xylose fittings (Figures 4a to 4c), it should be noted that the performance was quite different compared with glucose and fructose. This is possibly because of xylose is an aldopentose whereas glucose is an aldohexose and fructose is a cetohexose. Henceforth, it could be seen that the maximum of xylose extraction was obtained at 180°C and 30min.

Regarding with sucrose fittings (Figures 5a to 5c) it should be highlighted that there are three maximum points, although the one of greater extraction was at 180°C and 30min. Furthermore, it should be noted that sucrose performance was very different possibly because sucrose is a dimer while xylose, glucose and fructose are monosaccharides.

The correlation coefficients of neural-fuzzy and polynomial fittings were calculated too. It should be noted that R^2 of neural-fuzzy fittings were 1 for glucose and 0.9999 for the rest of saccharides and the mass yield. However, in the case of polynomial fittings all of them were lower than 0.9999 because the correlation coefficients of polynomial fittings were lower when the surface plots of neural-fuzzy fittings were more complex.

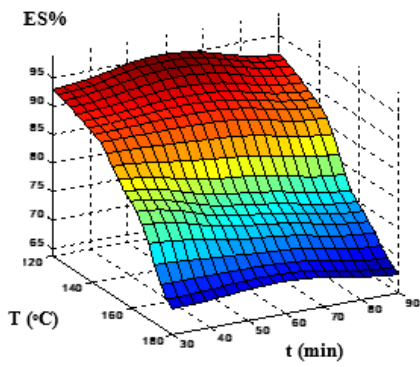


Figure 1a: Surface plot of neural-fuzzy fitting of yield.

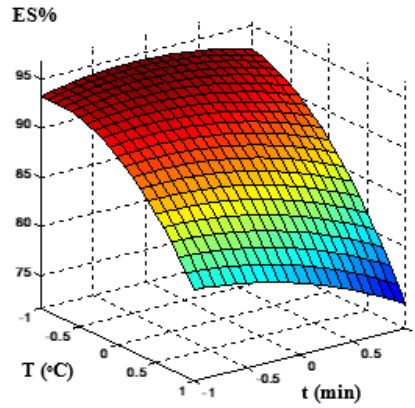


Figure 1b: Surface plot of polynomial fitting of yield with temperatures of 120, 140 and 160°C.

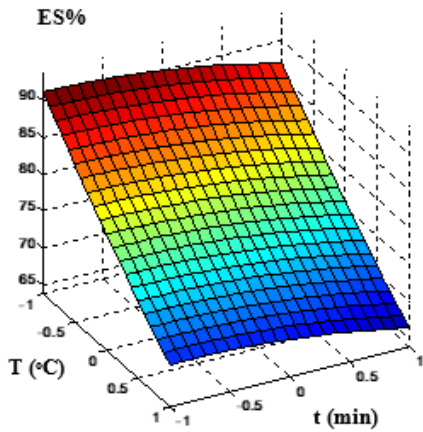


Figure 1c: Surface plot of polynomial fitting of yield with temperatures of 140, 160 and 180°C.

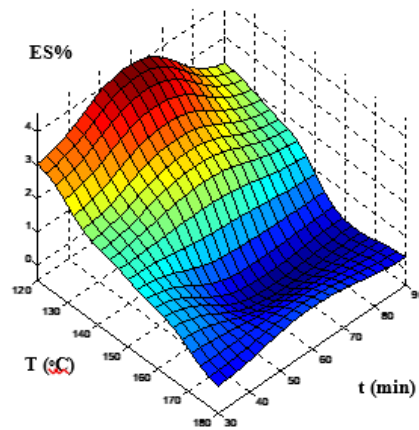


Figure 2a: Surface plot of neural-fuzzy fitting glucose.

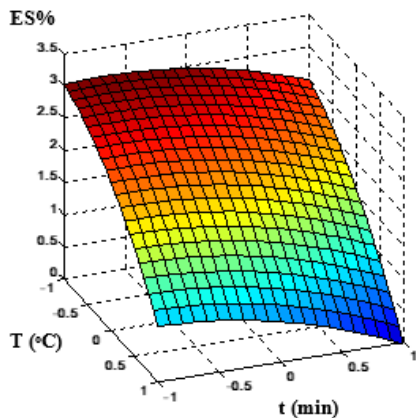


Figure 2b: Surface plot of polynomial fitting of glucose with temperatures of 120, 140 and 160°C.

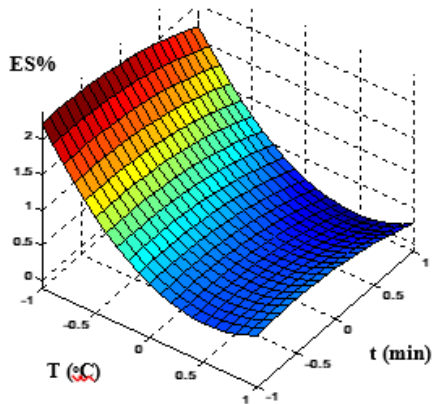


Figure 2c: Surface plot of polynomial fitting of glucose with temperatures of 140, 160 and 180°C.

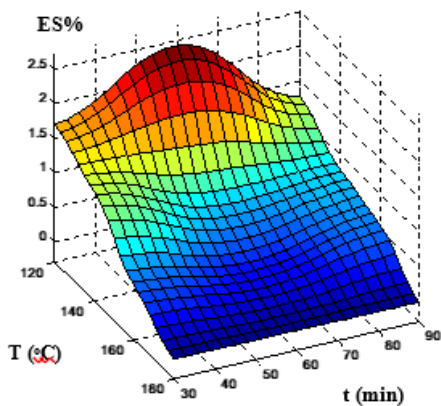


Figure 3a: Surface plot of neural-fuzzy fitting fructose.

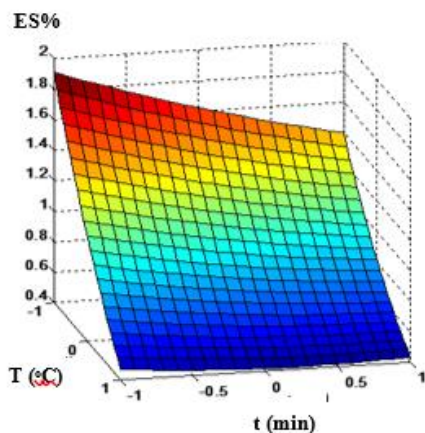


Figure 3b: Surface plot of polynomial fitting of fructose with temperatures of 120, 140 and 160°C.

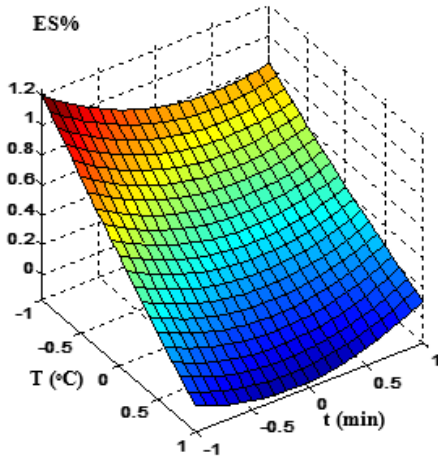


Figure 3c: Surface plot of polynomial fitting of fructose with temperatures of 140, 160 and 180°C.

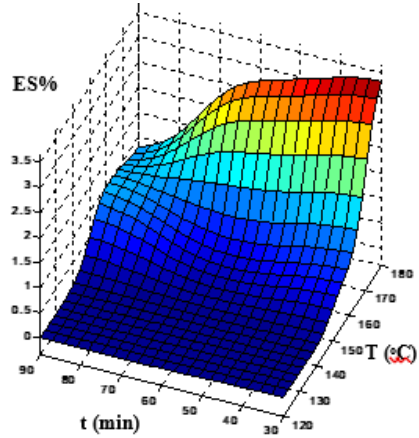


Figure 4a: Surface plot of neural-fuzzy fitting xylose.

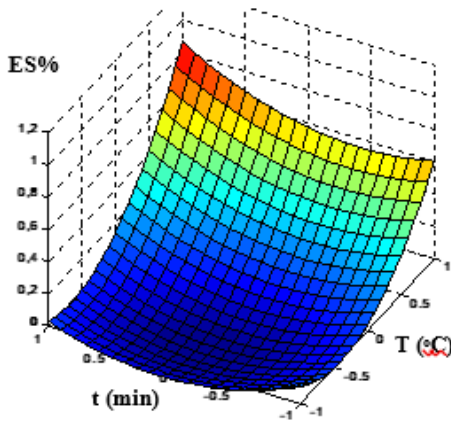


Figure 4b: Surface plot of polynomial fitting of xylose with temperatures of 120, 140 and 160°C.

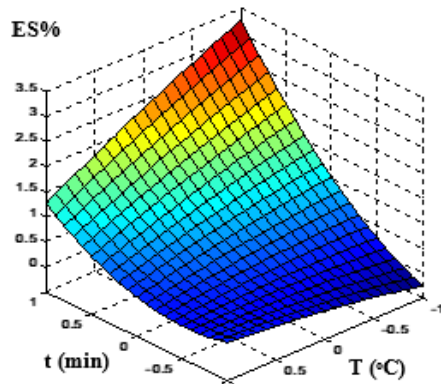


Figure 4c: Surface plot of polynomial fitting of xylose with temperatures of 140, 160 and 180°C.

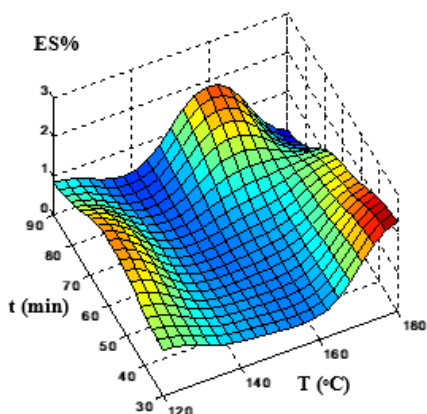


Figure 5a: Surface plot of neural-fuzzy fitting sucrose.

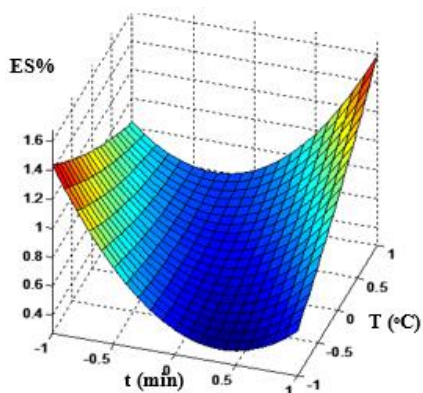


Figure 5b: Surface plot of polynomial fitting of sucrose with temperatures of 120, 140 and 160°C.

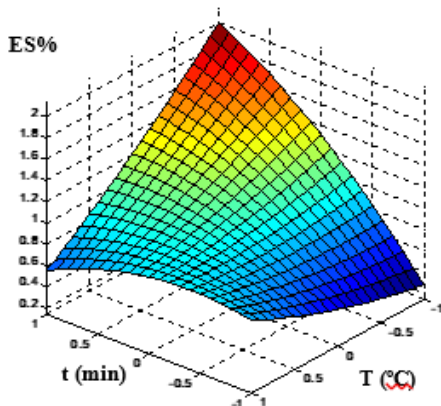


Figure 5c: Surface plot of polynomial fitting of sucrose with temperatures of 140, 160 and 180°C.

The equations for each polynomial fitting were obtained, the same as the fittings at temperatures of 120, 140 and 160°C and with temperatures of 140, 160 and 180°C respectively.

Table 5 shows the parameters of these equations based on equation 1 of polynomial fitting.

Table 5: Estimated constants of polynomial model.

	Fitting	Y0	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
Yiel	120-160	90.35	-7.66	-1.84	-3.74	-1.56	-1.39
	140-180	78.66	-10.59	-1.85	0.80	0.3	-0.95
Glucose	120-160	2.15	-1.17	-0.36	-0.36	-0.08	-0.21
	140-180	0.59	-0.75	-0.22	0.77	0.05	-0.16
Xylose	120-160	-0.08	0.33	0.05	0.31	0.08	0.16
	140-180	0.7	1.13	-0.37	0.48	-0.63	-0.07
Fructose	120-160	0.92	-0.60	0	0.09	0.12	0.03
	140-180	0.31	-0.47	-0.07	0.03	0.12	0.19
Sucrose	120-160	0.50	-0.03	0.10	0.57	0.40	0.05
	140-180	1.03	0.36	-0.23	-0.18	-0.50	0.06

3.4. RESULTS OF MATHEMATICAL MODELS IN OLIGOMERS EXTRACTION

Figure 6a shows surface plots of neural-fuzzy fitting of glucose oligomers. The maximum point was obtained at the conditions of 120°C and 60min, the same as happened with the extraction of glucose. However, the extraction percentages of xylose were much higher than extraction percentages of glucose.

On the other hand, Figure 6b shows the surface plot of neural-fuzzy fitting of xylose oligomers. It should be highlighted that the optimum point of extraction at the experiment conditions of 160°C and 60min, different conditions compared with the extraction of xylose. Moreover, the extraction percentage of xylose oligomers was higher than the extraction percentage of glucose oligomers.

It should be noted that in this case it was only represented the neural-fuzzy fitting because as aforementioned this fitting was better than the polynomial fitting. This is because of the fact that the correlation coefficients were 0.9999 in both cases.

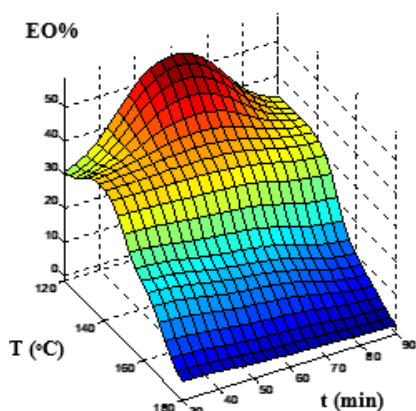


Figure 6a: Surface plot of neural-fuzzy fitting of glucose oligomers.

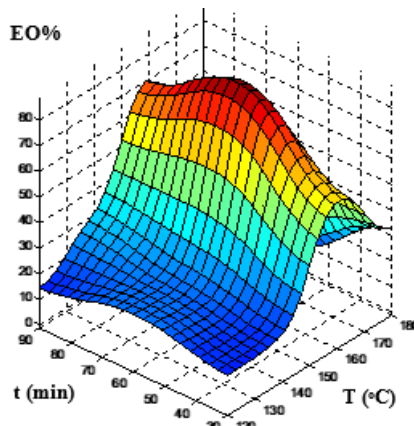


Figure 6b: Surface plot of neural-fuzzy fitting of xylose oligomers.

3.5. CALORIFIC VALUE

A study of all resulting solids from autohydrolysis was carried out in order to see if the solids characteristics improvement under severe conditions.

Table 6 shows the calorific values obtained in the resulting solids from autohydrolysis. It should be highlighted that all calorific values were higher than the obtained in the hydrothermal pretreatment except that obtain at 180°C and 90min. This was possibly for the fact that with these conditions the lignin was degraded too and this confer to olive cake the calorific value. As also shown in Figure 6c, which present the surface plot of neural-fuzzy fitting of calorific value, the tendency of it was decreased when the temperature increased.

However, it should be noted that the solids improved their characteristics with the autohydrolysis conditions because as shown in table 6 the highest calorific value was close to 6000kcal/kg. An important value which makes olive cake comparable to other fuels.

Table 6: Calorific value from autohydrolysis.

T, °C	t, min	Mass yield%	Calorific Value kcal/kg
120	30	92,90	5969,610
120	60	95,41	5291,812
120	90	91,72	5016,805
140	30	90,05	4794,462
140	60	90,59	4763,438
140	90	87,63	4922,698
160	30	81,97	4405,092
160	60	77,59	4993,935
160	90	74,53	4421,152
180	30	68,26	4066,191
180	60	69,40	4159,950
180	90	67,04	3725,422

The best values were obtained at 120°C and 30 and 60min. This means that the resulting solids with the highest mass yields had the highest calorific value.

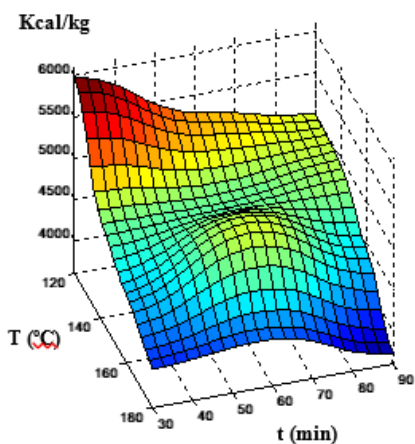


Figure 6c: Surface plot of neural-fuzzy fitting of calorific values.

4. CONCLUSIONS

This study optimized hydrothermal pretreatment used in previous studies operating with mild conditions and doing it more economical.

The percentages of extractions from the autohydrolysis and posthydrolysis showed that liquid fractions obtained in autohydrolysis were rich in saccharides and it was possible to obtain 4g of glucose oligomers per 100g of solid. Therefore, it would be useful as fermentable precursor media for the production of bioethanol.

On the other hand, the calorific value from the resulting solids increased just treating the solid hydrothermally. Consequently, the energy properties of the olive cake were improved with an ecological process and emitting less particles into the air.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness for financial support received (Project CTM2016-75977-R).

REFERENCES

- AENOR, 2018. Solid biofuels - Determination of calorific value (ISO 18125:2017).
- Almendros, A.I., Ronda, A., Pérez, A., Blázquez, G., Calero, M., 2015. Physico-chemical characterization of pine cone shell and its use as biosorbent and fuel. *Bioresour. Technol.* 196, 406–412.
- Alves-Ferreira, J., Duarte, L.C., Fernandes, M.C., Pereira, H., Carvalheiro, F., 2017. Hydrothermal treatments of cistus ladanifer industrial residues obtained from essential oil distilleries. *Waste and*

Biomass Valorization 0, 1–8. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0127-3>

Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R., Bni-Khalid, F., 2007. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresour. Technol.* 98, 3017–3025. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.023>

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. *Bioresour. Technol.* 252, 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.074>

Callejo, J.A., Parra, T., Manrique, T., 2010. Energy potential of by-products from the olive industry in Andalusia. *Cons. Agric. Pesca y Desarro.* 1–70.

Callejo López, J.A., Parra Heras, T., Trinidad, M., Gordillo, 2015. Evaluation of the production and uses of the by-products of the olive agroindustries in Andalusia. *Cons. Gestión Agrar. y Pesca Andalusia* volume 1.

Cardini, B., Cardini, C.E., Leloir, L.F., Chiriboga, J., 1955. Biosynthesis of sucrose. *J. Biol. Chem.* 214, 149–155.

Conde, E., Moure, A., Domínguez, H., Parajó, J.C., 2011. Production of antioxidants by non-isothermal autohydrolysis of lignocellulosic wastes. *LWT - Food Sci. Technol.* 44, 436–442. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.08.006>

Delgado-Moreno, L., Nogales, R., Romero, E., 2017. Wastes from the

- olive oil production in sustainable bioremediation systems to prevent pesticides water contamination. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 2471–2484. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1335-x>
- Douglas C. Montgomery, 2004. *Design and analysis of experiments*, Second ed. ed. Limusa Wiley, Arizona. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00005-2)
- Erdocia, X., Prado, R., Corcuera, M.Á., Labidi, J., 2014. Base catalyzed depolymerization of lignin: Influence of organosolv lignin nature. *Biomass and Bioenergy* 66, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.021>
- Felizón, B., Fernández-Bolaños, J., Heredia, A., Guillén, R., 2000. Steam-explosion pretreatment of olive cake. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 15–22. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0003-y>
- Fink, D., Cruz, S., Munõz, G.H., Alfonta, L., Chandra, A., 2012. A new concept for bioalcohol production control. *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A - Phys. Sci.* 82, 71–77. <https://doi.org/10.1007/s40010-012-0008-x>
- Gündoğdu, M., Akdeniz, F., Özbek, F.E., Demirci, S., Adigüzel, V., 2016. A promising method for recovery of oil and potent antioxidant extracts from *Pistacia khinjuk* Stocks seeds. *Ind. Crops Prod.* 83, 515–521. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.076>
- He, N., Yoo, S., Meng, J., Yildiz, O., Bradford, P.D., Park, S., Gao, W., 2017. Engineering biorefinery residues from loblolly pine for supercapacitor applications. *Carbon N. Y.* 120, 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.056>

- Hernández, D., Astudillo, L., Gutiérrez, M., Tenreiro, C., Retamal, C., Rojas, C., 2014. Biodiesel production from an industrial residue: Alperujo. *Ind. Crops Prod.* 52, 495–498. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.051>
- Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.Á., Blázquez, G., Osegueda, Ó., 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. *J. Energy Chem.* 32, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.07.002>
- Jang, J.R., Sun, C.-T., Mizutani, E., 1997. *Neuro-Fuzzy and Soft Computing: a computational approach to learning and machine intelligence*. Taiwan.
- Jiang, Z., Hu, C., 2016. Selective extraction and conversion of lignin in actual biomass to monophenols: A review. *J. Energy Chem.* 25, 947–956. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.10.008>
- Lama-Muñoz, A., Romero-García, J.M., Cara, C., Moya, M., Castro, E., 2014. Low energy-demanding recovery of antioxidants and sugars from olive stones as preliminary steps in the biorefinery context. *Ind. Crops Prod.* 60, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.051>
- Li, H., Jiang, L.B., Li, C.Z., Liang, J., Yuan, X.Z., Xiao, Z.H., Xiao, Z.H., Wang, H., 2015. Co-pelletization of sewage sludge and biomass: The energy input and properties of pellets. *Fuel Process. Technol.* 132, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.020>
- 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 Saf. Environ. Prot.* 121, 209–220.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.028>

Martín-Lara, M.A., Ronda, A., Blázquez, G., Pérez, A., Calero, M., 2018. Pyrolysis kinetics of the lead-impregnated olive stone by non-isothermal thermogravimetry. *Process Saf. Environ. Prot.* 113, 448–458. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.11.015>

Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). Atlanta. www.tappi.org (accessed 8.20.07).

Molino, A., Chianese, S., Musmarra, D., 2016. Biomass gasification technology: The state of the art overview. *J. Energy Chem.* 25, 10–25. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>

Moreira, P.H.S.S., de Oliveira Freitas, J.C., Braga, R.M., Araújo, R.M., de Souza, M.A.F., 2018. Production of carboxymethyl lignin from sugar cane bagasse: A cement retarder additive for oilwell application. *Ind. Crops Prod.* 116, 144–149.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.073>

Neifar, M., Jaouani, A., Ayari, A., Abid, O., Salem, H. Ben, Boudabous, A., Najjar, T., Ghorbel, R.E., 2013. Improving the nutritive value of Olive Cake by solid state cultivation of the medicinal mushroom *Fomes fomentarius*. *Chemosphere* 91, 110–114.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.015>

Pérez-Armada, L., Rivas, S., González, B., Moure, A., 2019. Extraction of phenolic compounds from hazelnut shells by green processes. *J. Food Eng.* 255, 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.008>

- Pérez, A., Blázquez, G., Iáñez-Rodríguez, I., Osegueda, O., Calero, M., 2018a. Optimization of the sugar hydrothermal extraction process from olive cake using neuro-fuzzy models. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.136>
- Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Gálvez-Pérez, A., Calero, M., Ronda, A., 2018b. Kinetic analysis of pyrolysis and combustion of the olive tree pruning by chemical fractionation. *Bioresour. Technol.* 249, 557–566. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.045>
- Pérez, A.; Blázquez, G; Calero, M; Martín-Lara, M.A., 2018c. Procedimiento para la obtención de polioles y otros compuestos de interés a partir de residuos procedentes de almazaras. P201830627.
- Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018a. Reaction schemes for estimating kinetic parameters of thermal decomposition of native and metal-loaded almond shell. *Process Saf. Environ. Prot.* 118, 234–244. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.041>
- Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018b. Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior impregnated of metals. *Bioresour. Technol.* 261, 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.014>
- Rigual, V., Domínguez, J.C., Santos, T.M., Rivas, S., Alonso, M.V., Oliet, M., Rodriguez, F., 2019. Autohydrolysis and microwave ionic liquid pretreatment of *Pinus radiata*: Imaging visualization and analysis to understand enzymatic digestibility. *Ind. Crops Prod.* 134, 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.068>

- Rodríguez, A., Pérez, A., de la Torre, M.J., Ramos, E., Jiménez, L., 2008. Neural fuzzy model applied to ethylene-glycol pulping of non-wood raw materials. *Bioresour. Technol.* 99, 965–974. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.007>
- Rodríguez, G., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., Fernández-Bolaños, J., 2007. Effect of steam treatment of alperujo on the composition, enzymatic saccharification, and in vitro digestibility of alperujo. *J. Agric. Food Chem.* 55, 136–142. <https://doi.org/10.1021/jf0616513>
- Ruiz, H.A., Rodríguez-Jasso, R.M., Fernandes, B.D., Vicente, A.A., Teixeira, J.A., 2013. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 35–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.069>
- Solís, C., 2014. Modified aluminas and their applications as catalysts: For the production of hydroxymethylfurfural (HMF) from fructose and the degradation of trichloroethylene (TCE).
- Soria-Verdugo, A., Goos, E., García-Hernando, N., 2015. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model. *Fuel Process. Technol.* 134, 360–371. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.018>
- Williams, O., Eastwick, C., Kingman, S., Giddings, D., Lormor, S., Lester, E., 2017. Overcoming the caking phenomenon in olive mill wastes. *Ind. Crops Prod.* 101, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.036>

- Yan, Y.H., Li, H.L., Ren, J.L., Lin, Q.X., Peng, F., Sun, R.C., Chen, K.F., 2017. Xylo-sugars production by microwave-induced hydrothermal treatment of corncob: Trace sodium hydroxide addition for suppression of side effects. *Ind. Crops Prod.* 101, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.024>
- Zadeh, L. a., 1965. Fuzzy sets. *Inf. Control* 8, 338–353. [https://doi.org/10.1016/S0019-9958\(65\)90241-X](https://doi.org/10.1016/S0019-9958(65)90241-X)
- Zamudio, M.A.M., Pérez, A., López, F., García, J.C., Feria, M.J., Alfaro, A., 2011. Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of Paulownia trihybrid. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42, 292–297. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.07.008>

CAPÍTULO 2

**PROCESO INNOVADOR Y
ECOLÓGICO PARA EXTRAER
POLIFENOLES,
POLIALCOHOLES Y FURFURAL
DEL ORUJILLO MEDIANTE UN
ESQUEMA DE BIORREFINERÍA**



CAPÍTULO 2. PROCESO INNOVADOR Y ECOLÓGICO PARA EXTRAER POLIFENOLES, POLIALCOHOLES Y FURFURAL DEL ORUJILLO MEDIANTE UN ESQUEMA DE BIORREFINERÍA

1. INTRODUCCIÓN

La industria del aceite de oliva causa problemas medioambientales como actividad agraria debido a que la producción del aceite de oliva origina enormes cantidades de residuos y subproductos y la mayoría de ellos no presentan usos alternativos. Estos son considerados potencialmente contaminantes y tienen un gran impacto medioambiental. Por tanto, su reutilización es esencial para que el proceso sea rentable. España es el principal país afectado por la contaminación de estos residuos debido a que es el mayor productor de aceite de oliva en el mundo.

El orujillo es considerado el principal subproducto de esta industria porque es un residuo sólido nocivo con un impacto negativo en el medioambiente. El orujillo es el residuo más importante de la extracción del aceite de oliva porque en España se generan aproximadamente $4 \cdot 10^6$ tn/año, por lo que hay muchos estudios enfocados en disminuir su impacto medioambiental y/o aumentar su valor económico. Su actividad contaminante se asocia a un alto contenido de compuestos orgánicos como polialcoholes, polifenoles y ácidos grasos. Estos compuestos tienen un efecto fitotóxico y

antimicrobiano y su eliminación presenta problemas técnicos y económicos para los productores.

Por otro lado, eso significa que el orujillo es una fuente de polifenoles, antioxidantes naturales y fibras dietéticas, por lo que una buena opción para eliminar estos compuestos es extraerlos del orujillo debido a que tienen muchas aplicaciones. Por ejemplo, los polifenoles son considerados compuestos bioactivos porque previenen enfermedades y tienen buenos efectos sobre la salud humana debido a sus constituyentes y sus propiedades antioxidantes.

Los polialcoholes como el xilitol tienen características beneficiosas para la salud y podrían reemplazar a los azúcares convencionales, y el inositol es un importante componente celular y dietético.

Actualmente, el principal objetivo de los investigadores es la obtención de productos de valor añadido de recursos biomásicos y su transformación en combustibles limpios. Con este fin, este estudio se centró en la etapa de extracción hidrotérmico siguiendo un esquema de biorrefinería con dos objetivos: obtener productos de valor añadido como polialcoholes, furfural y polifenoles del orujillo y determinar el contenido de estos compuestos. Además, los polifenoles extractados también fueron identificados. Este proceso fue utilizado en una investigación previa de este grupo debido a que este estudio deriva de la misma investigación. No obstante, el trabajo anterior descrito en el Capítulo 1 se basó en la extracción de sacáridos y en las propiedades del sólido resultante, mientras que este estudio se enfocó en la extracción de polifenoles y polialcoholes. Este proceso fue ecológico porque solo se utilizó agua y además fue más óptimo y más económico que el de

estudios previos del grupo de investigación al utilizar temperaturas menores.

En primer lugar, se llevó a cabo un pretratamiento hidrotérmico a 30 °C durante 1h para eliminar los extractos solubles en agua, los precursores de los alquitranes y los productos de valor añadido.

En segundo lugar, el orujillo hidrolizado fue sometido a una autohidrólisis que se basó en un diseño de experimentos con condiciones más severas para estudiar la influencia de la temperatura y el tiempo en la concentración de los productos de valor añadido y en el porcentaje de rendimiento en masa.

Esto es posible debido a que al tratar un material lignocelulósico como es el orujillo solo con agua a diferentes temperaturas se produce una despolimerización de los polisacáridos que forman la lignina y se rompen los enlaces lignina-carbohidrato en moléculas de menor masa. Por ejemplo, algunas de estas moléculas suelen ser polifenoles como el hidroxitirosol que forma parte de otros como glucósidos como el verbáscosido y la oleuropeína.

Por tanto, el desarrollo de innovaciones tecnológicas es fundamental y proporciona al orujillo un valor comercial y ventajas respecto a otros alimentos funcionales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materia Prima

El material utilizado en este estudio fue orujillo proveniente de una empresa de Jaén. El diámetro medio de partícula del orujillo fue de 0,96 mm. La caracterización físico-química del mismo, fue llevada a cabo en un trabajo anterior del grupo de investigación.

2.2. Pretratamiento hidrotérmico (lavado)

El orujillo fue tratado por un lavado isotérmico a presión atmosférica a 30 °C durante 1h en un reactor de vidrio de 2 L encamisado y conectado a un baño termostático y equipado con un agitador de pala simple. La mezcla de orujillo y agua se hizo en una relación sólido/líquido del 25 %.

Este pretratamiento se llevó a cabo para extraer furfural, 5-hidroximetilfurfural, polifenoles y extractos hidrosolubles para mejorar las características del sólido para someterlo posteriormente a una extracción hidrotérmica presurizada (autohidrólisis).

Después del lavado, el residuo sólido fue filtrado y lavado con agua destilada para determinar el rendimiento del sólido.

Varias muestras del líquido fueron filtradas con membranas de 0,20 mm y se determinó la concentración de los monosacáridos directos mediante HPLC y la de los polifenoles por el método de la 4-aminoantipirina.

Este estudio se centró en optimizar el proceso llevado a cabo en trabajos anteriores del grupo de investigación para hacer el proceso más económico, debido a que en estudios anteriores se llevó a cabo un tratamiento hidrotérmico a 50, 70 y 90 °C mientras que en este estudio solo se hizo a 30°C y 1h como se ha mencionado anteriormente.

2.3. Medida de polifenoles

Se utilizó el método A de la norma UNE-EN-ISO 6439 para llevar a cabo el método de la 4-aminoantipirina para obtener el contenido en polifenoles. Esta norma tiene dos métodos para determinar el índice de fenoles en aguas superficiales, aguas residuales y aguas potables. El

método A proporciona la determinación del índice de fenoles en muestras que contienen cantidades superiores a 0,10 mg/L de polifenoles en fase acuosa. Este método utiliza el fenol como patrón porque los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina a un pH de $10,0 \pm 0,2$ y forman un complejo coloreado de antipirina en presencia de hexacianoferrato(III) de potasio. La medida de absorbancia se llevó a cabo a 510 nm. El índice de fenol significa que la concentración se expresa en miligramos de fenol por litro.

En este estudio no fue necesario destilar las muestras porque los extractos acuosos del orujillo tienen una cantidad alta de polifenoles tanto el del pretratamiento hidrotérmico como los de la autohidrolisis.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente:

Se prepararon siete soluciones patrón con contenidos de 0, 25, 100, 150, 200 y 250 ml a partir de una solución patrón de fenol de 0,1g/L en matraces aforados de 500 ml y se completó el volumen hasta enrasar con agua destilada.

Después, se agregaron 5 ml de solución de cloruro de amonio a cada solución y se ajustó el pH a $10 \pm 0,2$ con amoníaco. Luego, se añadieron 2,0 ml de una solución de 4-aminoantipirina y se mezclaron inmediatamente. Posteriormente, también se añadió y mezcló una solución de hexacianoferrato(III) de potasio. Después de 15 min, se midió la absorbancia en un espectrofotómetro y se construyó la curva estándar.

Se tomaron 10 ml de cada muestra y se procedió como se ha indicado anteriormente para formar el complejo de antipirina con los polifenoles de las muestras.

2.4. Medida de furfural

El contenido en furfural también se midió con un método espectrofotométrico basado en las normas UNE 33-109-74 y NMX-V-4-1970. Sin embargo no se siguieron todos los pasos porque las fracciones líquidas de este estudio no estaban destinadas para hacer bebidas. Todas las determinaciones espectrofotométricas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro modelo Genesys 6.

En primer lugar, se construyó una curva estándar de furfural preparando una disolución estándar con una concentración de 100 mg/l de furfural. Para ello, se preparó una solución estándar con 1 g de furfural completando hasta 100 ml con alcohol etílico al 95% en un matraz aforado. A continuación, se añadió 1 ml de la solución anterior a otro matraz aforado de 100 ml y se completó hasta enrase con alcohol etílico al 50%.

A continuación, a partir de la disolución estándar se prepararon disoluciones con concentraciones de 0, 1, 2, 3, 4 y 5 mg/l de furfural y se enrasaron con alcohol etílico al 50%. Después, se añadió 1 ml de anilina a cada una de las disoluciones anteriores y 0,5 ml de ácido acético glacial y se homogeneizó. Posteriormente, se dejaron reposar las disoluciones en un baño termostático a 20 °C durante 30 minutos. Pasado este tiempo se midió la absorbancia en un espectrofotómetro a 520 nm.

Se tomaron 10 ml de muestra sin destilar en un matraz aforado de 50ml. Este se completó hasta la marca con alcohol etílico al 50% y luego se procedió como se ha descrito anteriormente.

2.5. Medida de polialcoholes

La determinación cromatográfica para obtener el contenido de polialcoholes se realizó mediante un equipo HPLC Metrohm 940

professional IC Vario equipado con una columna MetrosepCarb 2 250/4.0. en las siguientes condiciones: fase móvil, NaOH 100 mM y NaAc 10 mM; caudal, 0,500 ml/s; y temperatura de la columna, 303 K.

2.6. Extracción de orujillo con acetato de etilo

Se realizó una extracción convencional con un Soxhlet para extraer los polifenoles del orujillo nativo. Para ello se extrajeron 20 g de orujillo con acetato de etilo en un Soxhlet equipado con un erlenmeyer y con un reflujo acoplado al mismo. Después de 4 h de extracción, se tomó una alícuota del líquido resultante para identificar los polifenoles extraídos como se describe en la Sección 2.7.

2.7. Identificación de polifenoles en el líquido resultante

Se tomaron alícuotas del líquido resultante a 30 °C y 1h y de la extracción con acetato de etilo para identificar los polifenoles. Esta se realizó en un equipo SYNAPT-G2 HDMS de Waters con una Columna Tipo ACQUITY UPLC® HSS T3 de 1.8 μm y una temperatura de 40.0 °C. La técnica utilizada fue polaridad-ES con un analizador en modo resolución, un capilar de 2.0000 kV, una temperatura de fuente de 100 °C, una temperatura de desolvatación de 500 °C y un flujo de gas de desolvatación de 1000.0 L/h. La bomba utilizada fue un modelo Waters Acquity SDS con un tiempo de ejecución de 18 min, nombre del disolvente A de H₂O + 0.5 HAc y nombre del disolvente B de Acetonitrilo.

2.8. Tratamiento hidrotérmico a presión (autohidrólisis)

Basándose en resultados previos del grupo, se seleccionaron las siguientes condiciones: una relación sólido/líquido del 20% para asegurar la eficiencia de la mezcla, un diámetro medio de partícula de 0,96 mm, tiempos de operación de 30, 60 y 90 minutos y temperaturas

de operación de 120, 140, 160 y 180 °C. Por tanto, el diseño experimental presentó un total de 12 experimentos, combinando cada temperatura con cada tiempo. El volumen utilizado en todos los experimentos fue de 1600 ml.

Estos experimentos se llevaron a cabo en un reactor de alta presión modelo Ilshin Autoclave serie RS equipado con un impulsor de turbina con dos palas dobles.

La fracción sólida procedente de la autohidrólisis fue recuperada por filtración y se secó en un horno a 60 °C para obtener el rendimiento gravimétrico.

Por otro lado, se tomaron muestras de la fracción líquida para someterlas a una posthidrólisis.

2.9. Posthidrólisis

La posthidrólisis de las fracciones líquidas de la autohidrólisis se llevó a cabo de acuerdo a la norma TAPPI T (TAPPI T, 2018) como medida analítica del contenido de productos de valor añadido.

Se tomaron 25 ml de cada muestra y se trataron con 5 ml de ácido sulfúrico al 72% durante una hora. Luego, se llevaron a una concentración de ácido sulfúrico al 4% (agregando agua hasta 148.67 g) y se colocaron en el autoclave a 121 °C y 2 atm durante 60 min para asegurar la conversión cuantitativa de oligómeros a monómeros. Se tomaron alícuotas para analizar el contenido de polialcoholes, polifenoles y furfural.

2.10. Determinación de polialcoholes, polifenoles y furfural

Se tomaron fracciones líquidas del tratamiento hidrotérmico a 30 °C, la autohidrólisis y la posthidrólisis para obtener la concentración de

polifenoles, polialcoholes y furfural para determinar el ES % debido a que la concentración no tiene una relación directa con las variables operacionales (temperatura y tiempo de contacto).

El ES % es el porcentaje de componente disuelto con respecto al total de sólidos disueltos en las fracciones líquidas y se calculó en base a la Ecuación 2.1:

$$ES (\%) = \frac{[ES] \cdot V \cdot F_h}{(1-R) \cdot M_t} \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

Donde [ES] es la concentración del componente disuelto en la solución en mg/L; V es el volumen total en cada experimento; F_h es el factor de hidratación, que es 0.88 para el xilitol, 0.9 para el inositol y 0.73 para el furfural; R representa el rendimiento gravimétrico expresado en tanto por uno y M_t es la masa total de orujillo usada en cada experimento. Los polifenoles no presentan factor de hidratación F_h .

2.11. Modelos matemáticos

Se utilizó un diseño experimental con 4 niveles para la temperatura y 3 niveles para el tiempo con los datos experimentales de los porcentajes ES de polifenoles, polialcoholes y furfural obtenidos en la autohidrólisis y la posthidrólisis. Este análisis requirió la realización de 12 experimentos con el fin de dilucidar la influencia de las dos variables operacionales (temperatura y tiempos de contacto) en las variables dependientes (rendimiento y % ES). Las condiciones de operación fueron: temperaturas de 120, 140, 160 y 180 °C y tiempos de 30, 60 y 90 minutos.

2.12. Modelo neuroborroso

Se utilizó un modelo neuroborroso para ajustar los datos. Este tipo de modelo combina las ventajas del sistema de lógica difusa y las

redes neuronales y proporciona una poderosa herramienta de predicción. Las ecuaciones utilizadas en este modelo se describieron en el Capítulo 1.

Los parámetros y constantes se estimaron utilizando ANFIS (Adaptive Neural Fuzzy Inference System) una herramienta de edición en el paquete de software Matlab. ANFIS es una clase de red adaptativa, que es funcionalmente equivalente a un sistema de inferencia difuso, cuyo principal objetivo es optimizar y predecir el comportamiento del sistema.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Materia prima

La composición química del orujillo se puede resumir en un 39,35% de fracción soluble en agua caliente, mientras que el contenido en extractos apolares es próximo al 0,5%. Los contenidos de lignina y holocelulosa en el sólido libre de extracto fueron de 43,96% y 48,16% (28,55% celulosa + 19,61% hemicelulosa), respectivamente. Esta elevada cantidad de compuestos hidrosolubles hace que el lavado previo sea una buena etapa para la obtención de compuestos de alto valor.

3.2. Pretratamiento hidrotérmico (lavado)

El lavado usado en este trabajo presentó mejores resultados que el tratamiento hidrotérmico llevado a cabo en estudios previos, porque en este caso las condiciones del lavado fueron de 30 °C y 1h en lugar de usar temperaturas de 50, 70 y 90 °C y tiempos superiores a una hora. También debe tenerse en cuenta que el orujillo usado en trabajos de referencia anteriores era más maduro que el utilizado en este trabajo.

Además, las propiedades energéticas del sólido resultante aumentaron debido a que su poder calorífico fue de 4751 kcal/kg, valor superior al obtenido en estudios previos sobre orujillo nativo, que fue de 4080 kcal/kg. Posiblemente esto se deba a que se eliminaron precursores del alquitrán, extractos hidrosolubles y polifenoles del orujillo. Por tanto, el sólido resultante obtenido tras este proceso era más adecuado para la autohidrólisis.

El porcentaje de rendimiento medio obtenido en el lavado fue del 83,23% \pm 3,3. Esto significa que una buena parte de los extractos hidrosolubles podrían extraerse solo con un lavado a 30 °C y 1 h. Por otro lado, el porcentaje de lignina en el sólido libre de extractos tras el lavado fue bastante elevado (57,45 %) y el porcentaje de hemicelulosa disminuyó respecto al del orujillo nativo (42,54 %) debido a la solubilidad de la hemicelulosa.

3.2.1. Extracción de productos de valor añadido en el pretratamiento hidrotérmico

La Tabla 2.1. presenta el % ES y la concentración obtenida de la fracción líquida del lavado. Debe tenerse en cuenta que el % ES mayor se obtuvo para el inositol con un 2,78 y la concentración fue de 1691,7 mg/L. Esto significa que estas condiciones fueron las mejores para extraer inositol porque este % ES fue más alto que todos los porcentajes ES obtenidos en los experimentos realizados en trabajos anteriores a temperaturas de 50, 70 y 90 °C y diferentes tiempos de contacto, relaciones sólido/líquido y diámetros de partícula.

Tabla 2.1. Concentraciones y % ES de los productos de valor añadido obtenidos a 30°C y 1h.

	Xilitol	Inositol	Polifenoles	Furfural
mg/L	206.25	1691.69	153.59	139.70
ES%	0.32	2.78	0.27	0.16

Además, debe destacarse que el % ES de inositol fue más alto que los % ES descritos en el Capítulo 1. El resto de % ES del xilitol, los polifenoles y el furfural fueron bastante bajos y el más bajo fue el contenido en furfural con un 0,16 %.

En consecuencia, como los % ES del xilitol, los polifenoles y el furfural fueron tan bajos en el pretratamiento hidrotérmico, se realizó la autohidrólisis y la posthidrólisis para ver si sus concentraciones aumentaban bajo condiciones más severas.

Las fracciones líquidas presentaron dos polialcoholes más, sorbitol y manitol. Sin embargo, como estos polialcoholes son isómeros fue imposible separarlos mediante el HPLC. Por tanto, sus cuantificaciones habrían sido incorrectas porque la concentración obtenida era la de la mezcla de ambos.

3.2.2. Identificación de polifenoles extraídos

Los principales polifenoles presentes en el orujillo fueron identificados y contrastados con otros autores. Los polifenoles identificados en los líquidos obtenidos tras el lavado fueron: hidroxitirosol, kaempferol, verbascoside, epilocalcatecol, vanilglicol, oleuropeina y ligstrosido. Algunos de ellos fueron obtenidos por otros

autores. Sin embargo, el tirosol que es el principal polifenol en el orujillo no se pudo extraer solo con agua. Por tanto, se realizó una extracción del orujillo nativo con acetato de etilo para extraer e identificar más polifenoles y compararlos.

Los polifenoles identificados con acetato de etilo como solvente fueron: hidroxitirosol, tirosol, hesperetina, dihidrokaempferide, homoeriodictiol, esterubina, thunberginol (A), cianidanol, oleuropeina, kaempferol y vanilglicol.

En consecuencia, fue posible extraer casi tantos polifenoles con agua como con el proceso tradicional con acetato de etilo e incluso diferentes.

Además, también es importante resaltar que cuando se realiza en primer lugar la extracción de polifenoles con acetato de etilo, se disminuye la concentración de inositol y se eliminan azúcares.

3.3. Resultados de la autohidrólisis

La autohidrólisis se realizó con el fin de incrementar las extracciones de productos de valor añadido debido a que el sólido es tratado con temperaturas y tiempos de contacto mayores que en el pretratamiento hidrotérmico. La autohidrólisis del orujillo tras un pretratamiento hidrotérmico para mejorar las propiedades sólidas solo se utilizó en el estudio previo descrito en el Capítulo 1. Por lo tanto, podría considerarse un método innovador.

La Tabla 2.3. muestra el % ES y el rendimiento en masa obtenido en los experimentos de la autohidrólisis. Los experimentos se realizaron por duplicado y el error relativo en el cálculo de ambos rendimientos en masa fue siempre menor del 2 %.

Todos estos porcentajes fueron más bajos que el % ES de la Tabla 2.1., excepto algunos % ES de furfural. Esto significa que las mejores condiciones para extraer los compuestos fueron a 30 °C y 1 h.

Tabla 2.3. % ES obtenidos en la autohidrolisis.

T (°C)	t (min)	Rendimiento %	Inositol ES%	Xilitol ES%	Polifenoles ES%	Furfural ES%
120	30	92,9	1,27	0,28	0,50	0,17
140	30	90,05	1,17	0,22	0,27	0,03
160	30	81,97	0,66	0,11	0,24	0,04
180	30	68,26	0,43	0	0,00	0,24
120	60	95,41	1,86	0,45	0,74	0,24
140	60	90,59	0,72	0,17	0,41	0,05
160	60	77,59	0,35	0,06	0,17	0,08
180	60	69,4	0,59	0,13	0,00	0,26
120	90	91,72	1,04	0,23	0,46	0,77
140	90	87,63	0,57	0,12	0,31	0,07
160	90	74,53	0,57	0,07	0,13	0,02
180	90	67,04	0,53	0,10	0,00	0,22

El mayor valor de la Tabla 2.3. fue el del % ES del inositol con un 1,86% en el experimento a 120 °C y 60 min, aunque este fue el experimento con mayor rendimiento gravimétrico. Además, la mayoría de porcentajes ES del inositol fueron más altos que en los otros productos de valor añadido. Por lo tanto, el compuesto más extraído en la autohidrólisis fue el inositol.

El % ES más alto en los polifenoles fue de 0,74 % a 120 °C y 60 minutos. Sin embargo, hubo tres experimentos con un % ES de cero. Este hecho pudo deberse a que los polifenoles se degradaron debido a que las condiciones fueron más severas que en los otros experimentos y la mayoría de ellos se había eliminado con el lavado.

En cuanto al xilitol, el mayor % ES fue de 0,45 % a 120 °C y 60 min como en el caso del inositol y los polifenoles. Además, fue mayor

que en el lavado anterior. Sin embargo, este % ES fue bastante bajo con respecto al inositol, a pesar de que también es un polialcohol.

No obstante, en el caso del furfural la mejor extracción fue de 0.77 % ES en las condiciones de 120 °C y 90 min, lo que significa que la extracción del furfural aumentó con condiciones severas debido a que otros compuestos como las pentosas y las hemicelulosas se degradaron a furfural.

Los contenidos de manitol y sorbitol fueron imposibles de cuantificar por la misma razón que sucedió en el lavado.

3.3.1. Productos de valor añadido obtenidos en la posthidrólisis

Después de la posthidrólisis la concentración de productos de valor añadido aumentó como se muestra en la Tabla 2.4. debido a que las condiciones en la posthidrólisis fueron más severas que las de autohidrólisis y este tipo de moléculas se rompieron. Esto se debe a que en la posthidrólisis se utilizó ácido sulfúrico al 4% que descompuso las macromoléculas de las fracciones líquidas provenientes de la autohidrólisis. Por lo tanto, fue posible medir cuántos productos de valor añadido se extrajeron en la autohidrólisis.

El inositol tuvo el % ES más alto con 1,44%. Sin embargo, fue para el experimento a 140 °C y 30 min, en lugar del experimento a 120 °C y 60 min como ocurría en la autohidrólisis. La mayor parte del % ES de inositol en la poshidrólisis fue mayor que el % ES en la autohidrólisis, como se muestra en la Tabla 2.3. Sin embargo, estos fueron menores que en el lavado.

Tabla 2.4. % ES obtenidos en la posthidrolisis.

T (°C)	t (min)	Rendimiento %	Inositol ES%	Polifenoles ES%	Furfural ES%
120	30	92,90	0,46	0,00	0,19
140	30	90,05	1,44	0,02	0,03
160	30	81,97	0,80	0,00	0,04
180	30	68,26	0,84	0,01	0,27
120	60	95,41	1,36	0,00	0,27
140	60	90,59	1,10	0,00	0,05
160	60	77,59	0,12	0,00	0,09
180	60	69,4	1,15	0,01	0,29
120	90	91,72	1,41	0,05	0,87
140	90	87,63	1,09	0,00	0,08
160	90	74,53	0,81	0,01	0,02
180	90	67,04	0,99	0,00	0,25

En cuanto a los polifenoles, la mayoría de sus % ES fueron cero debido a que las concentraciones fueron inferiores al límite de detección del espectrofotómetro. Esto posiblemente se deba al hecho de que se degradaron bajo las condiciones de la posthidrólisis.

Cabe destacar que los % ES del furfural en la posthidrólisis fueron similares o superiores a los % ES en la autohidrólisis como se muestra en la Tabla 2.3. El valor más alto del % ES del furfural después de la posthidrólisis fue de 0,87 a 120 °C y 90 min.

El xilitol, no fue posible extraerlo con la posthidrólisis. Debido posiblemente a que el xilitol se extrajo totalmente con la autohidrólisis o porque se degradó con la posthidrólisis. Sin embargo, las concentraciones de inositol, xilitol y polifenoles fueron mayores en el lavado que en la autohidrólisis y la posthidrólisis. Por lo tanto, estos productos de valor añadido se degradaron con condiciones severas, mientras que la concentración de furfural aumentó debido a que otros

compuestos, como las pentosas, se degradaron como se mencionó anteriormente.

3.4. Resultados del modelo matemático en la autohidrólisis

Los gráficos de superficie del ajuste neuro-borroso mostraron que las extracciones de inositol, xilitol y polifenoles tuvieron una tendencia similar porque los tres compuestos presentaron la mayor extracción a 120 °C y 60 min. Sin embargo, el comportamiento del furfural fue diferente porque su mayor extracción se obtuvo a 120 °C y 90 min y cabe señalar que fue un máximo muy marcado. Además, en este caso el % ES fue disminuyendo pero a partir de 160 °C comenzó a aumentar nuevamente.

Los coeficientes de correlación obtenidos en todos los ajustes de la autohidrólisis fueron de 0,9999.

En cuanto a los ajustes neuro-borrosos de la poshidrólisis, los resultados mostraron que, en este caso ningún compuesto presentó similitudes debido a que cada uno tenía una extracción máxima diferente. El gráfico de superficie del inositol no presentó una tendencia uniforme porque tenía diferentes puntos máximos y un mínimo muy pronunciado.

El gráfico de superficie del furfural tuvo una tendencia similar a la obtenida en la autohidrólisis, pero a partir de temperaturas de 160 °C el comportamiento cambió y en lugar de disminuir comenzó a aumentar nuevamente. Con respecto al gráfico de superficie de los polifenoles, este presentó un punto máximo bien diferenciado a 120 °C y 90 min, pero el valor del % ES fue bastante bajo porque la mayoría de los valores fueron cero.

Los coeficientes de correlación obtenidos en todos los ajustes de la posthidrólisis fueron de 0,9999.

4. CONCLUSIONES

Este estudio utilizó un proceso nuevo y ecológico para extraer productos de valor añadido del orujillo optimizando las condiciones del pretratamiento hidrotérmico y haciendo el proceso más económico que en estudios previos.

La mayoría de los polialcoholes y polifenoles fueron extraídos tratando al orujillo solo con un lavado a 30 °C y 1 h. Excepto la concentración del furfural que incrementó después de la autohidrólisis y la posthidrólisis. La extracción más alta a 30 °C y 1h fue para el inositol con una concentración de 1691,69 mg/L (un % ES de 2,78).

También se optimizó la extracción de polifenoles porque fue posible extraerlos solo con agua, un proceso más sencillo que el tradicional con acetato de etilo. Además, se eliminó la mayor parte de los polifenoles, lo que permitió obtener medios fermentables en la posthidrólisis.

Todos los resultados se ajustaron perfectamente al modelo neuroborroso y sirvieron para ver el comportamiento y las mejores condiciones para extraer los productos de valor añadido.

Los resultados obtenidos en este capítulo se muestran más detalladamente y fueron publicados en el artículo que se muestra a continuación.

A. Gálvez-Perez, A. Pérez*, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Blázquez. Innovative and environmental-friendly process to extract polyphenols, polyalcohols and furfural from olive cake by a biorefinery scheme. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 134 (2022) 104302. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104302>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jtice



Innovative and environmental-friendly process to extract polyphenols, polyalcohols and furfural from olive cake by a biorefinery scheme



A. Gálvez-Pérez, A. Pérez*, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Blázquez

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

ARTICLE INFO

Article History:
Received 16 December 2021
Revised 22 February 2022
Accepted 10 March 2022
Available online xxx

Keywords:
ANRS
Biomass
Furfural
Inositol
Olive cake
Polyphenols

ABSTRACT

Background: The aim of this study was the optimization of hydrothermal treatments for the extraction of value-added products from olive cake concretely, polyphenols, polyalcohols and furfural. For this purpose, this work used a new and environmental-friendly process with olive cake which only was used in a previous study.

Methods: Different hydrothermal treatments were realised at temperature of 30 °C for 1 h to determine and quantify these value-added products. Resulting solid from hydrothermal treatment at 30 °C was subjected to autohydrolysis at temperatures of 120, 140, 160 and 180 °C and times of 30, 60 and 90 min in order to see the variation of value-added products concentrations. The resultant liquid fractions were also performed a posthydrolysis with the aim of obtain a fermentation media.

Significant findings: The highest extraction was for inositol with a concentration of 1691.7 mg/L. In both cases, inositol concentration was the highest with a value of 1.86 % in autohydrolysis and 1.44 % in posthydrolysis. Polyphenols extracted were identified and it was found that some of them could be extracted only using water instead of ethyl acetate. Experimental results were fitted with a neural-fuzzy model to study the relationship between the operational variables and dependent variables.

© 2022 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

INDICIOS DE CALIDAD

Revista: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers

ISSN: 1876-1070

Factor de Impacto en el 2021: 5.477

Cuartil en 2021 en la Categoría de Ingeniería Química:

Ranking JIF: 34/143 Cuartil JIF: Q1 Percentil JIF: 76.57

**INNOVATIVE AND ENVIRONMENTAL-FRIENDLY PROCESS
TO EXTRACT POLYPHENOLS, POLYALCOHOLS AND
FURFURAL FROM OLIVE CAKE BY A BIOREFINERY
SCHEME**

Gálvez-Pérez, A., Pérez, A.*, Calero, M., Martín-Lara, M.A.,
Blázquez, G.

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

* Corresponding author. +349583313 E-mail: aperezm@ugr.es

Abstract

1) Background: the aim of this study was the optimization of hydrothermal treatments for the extraction of value-added products from olive cake concretely, polyphenols, polyalcohols and furfural. For this purpose, this work used a new and environmental-friendly process with olive cake which only was used in a previous study.

2) Methods: different hydrothermal treatments were realised at temperature of 30°C for 1h to determine and quantify these value-added products. Resulting solid from hydrothermal treatment at 30°C was subjected to autohydrolysis at temperatures of 120, 140, 160 and 180°C and times of 30, 60 and 90 minutes in order to see the variation of value-added products concentrations. The resultant liquid fractions were also performed a posthydrolysis with the aim of obtain a fermentation media.

3) Significant Findings: The highest extraction was for inositol with a concentration of 1691.7 mg/L. In both cases, inositol concentration was the highest with a value of 1.86 % in autohydrolysis

and 1.44 % in posthydrolysis. Polyphenols extracted were identified and it was found that some of them could be extracted only using water instead of ethyl acetate.

Experimental results were fitted with a neural-fuzzy model to study the relationship between the operational variables and dependent variables.

Keywords: *ANFIS, biomass, furfural, inositol, olive cake, polyphenols.*

1. Introduction

Olive oil industry causes environmental problems as agrarian activity because olive oil production origins an enormous quantity of waste and by-products and most do not present alternative uses [1]. These are considered potential contaminants and have a high environmental impact [2]. Therefore, its reutilization is essential for a profitable process [3]. Spain is the principal country affected for the pollution of these waste because it is the country with the highest production of olive oil in the world [4]. Olive cake is considered the main by-product because is a detrimental solid residue with a negative impact in the environment [5]. Olive cake is the most important waste of the olive oil extraction because is generated approximately $4 \cdot 10^6$ ton/y in Spain [6]. There are a lot of studies focused on decreasing its environmental impact and/or increasing its economic value [7]. This polluting activity is associated to its high quantity of organic compounds such as polyalcohols, polyphenols and fatty acids [8,9]. These compounds have phytotoxic and antimicrobial effects and their removal has a technic and economical problem to the producers.

On the other hands, that means that olive cake is a source of polyphenols, natural antioxidant and dietary fibres [10,11]. A good option to removal this compounds is extract them from olive cake because these have a lot of applications. Polyphenols are considered bioactive compounds because they prevent diseases and have a good effect on the health of the human owing to their antioxidant properties and their constituents [12,13].

Polyalcohols such as xylitol could replace to conventional sweeteners and it has profitable health characteristics [14]. Inositol is an important cellular and dietary component [15].

Currently, obtaining value-added products from biomass resources and transforming it into clean fuels are the main aims of researchers [16]. To this end, this study focused on the optimization of the hydrothermal extraction stage in a biorrefinery scheme with two objectives: obtain value-added products such as polyalcohols, furfural and polyphenols and determine the content of these compounds from olive cake. The extracted polyphenols were also identified. This work used a new process for the olive cake exploitation. This process has been only used in a previous researching of this group because this work is a derived study from [17]. The previous study was based on the saccharides extractions and the solid properties whereas this work was focus on the polyphenols and polyalcohols extractions. The process was environmental-friendly because it only used water and it was more optimum and more economical than in previous studies. First, it was carried out a hydrothermal pre-treatment at 30°C and 1h in order to remove water soluble extracts, tars precursors and extract value-added products. Second, the hydrolysed olive cake was subjected to an

autohydrolysis based on a design of experiments with severe conditions in order to study the influence of the temperature and time with the value-added products concentration and the mass yield %.

This is possible for the fact that treat a lignocellulosic material such as olive cake only with water at different temperatures produce a depolymerisation of polysaccharides which form the lignin and broken the lignin-carbohydrate bonds in lower weight molecules. For instance, some of these molecules usually are polyphenols such as hydroxytyrosol that form part of other as verbascoside, oleuropein and hydroxytyrosol glucosides [18].

Therefore, the development of technological innovations are essential and provide to olive cake a commercial value and advantages with respect other functional food [11].

2. Methods and material

2.1. Raw material

The material used in this study was olive cake. It was provided by a company located in Jaen (Spain). The olive cake average particle diameter was of 0.96 mm. [17].

The olive cake physic-chemical characterization was performed before by Quesada et al. and Pérez et al.[2, 19].

2.2. Hydrothermal pre-treatment (washing)

Olive cake was treated by an isothermal atmospheric pressure washing at 30 °C for 1 h in a jacketed glass reactor of 2 L connected to a thermostatic bath and equipped with a stirrer of simple blade. The

mixture of olive cake and water was mixed in a solid/liquid ratio of 25 %.

This pre-treatment was carried out to extract furfural, 5-hydroxymethylfurfural, polyphenols and water-soluble extracts in order to improve the solid characteristics to submit it to the following pressurized hydrothermal extraction (autohydrolysis).

After washing, the solid residue was filtered and then washed with distilled water to determine the solid yield.

Several liquid samples were filtered with 0.20 mm membranes and the concentration of direct monosaccharides was determined by HPLC and of polyphenols by the 4-amineantipyrine method [17, 19].

2.3. Polyphenols measurement

The method A of the norm UNE-EN-ISO 6439 was used to carry out the 4-aminoantipyrine method in order to obtain the polyphenols contents. This method provides the phenol index determination in samples that contain amounts greater than 0.10 mg/L of polyphenols in the aqueous phase. In this study it was not necessary distil the samples because they have a high quantity of polyphenols.

2.4. Furfural measurement

The furfural content was measured with a spectrophotometric method too based on the norms UNE 33-109-74 and NMX-V-4-1970.

The spectrophotometric determinations were carried out in a spectrophotometer model Genesys 6 in all cases.

2.5. Polyalcohols measurement

The chromatographic determination to obtain the polyalcohols content was performed using an equipment HPLC Metrohm 940 professional IC Vario equipped with a column MetrosepCarb 2 250 / 4.0. under the following conditions: mobile phase, 100 mM NaOH and 10 mM NaAc; flow rate, 0.500 mL/s; and column temperature, 303 K.

2.6. Native olive cake extraction with ethyl acetate

A conventional extraction with a Soxhlet was performed in order to extract polyphenols from native olive cake. To this end, 20 g of olive cake was extracted with ethyl acetate in a Soxhlet equipment with an erlenmeyer and a reflux coupled to it. After 4h of extraction aliquot from resulting liquid was taken to identify the extracted polyphenols as described in subsection 2.7.

2.7. Polyphenols identification in resulting liquid

Aliquots from the resulting liquid at 30°C and 1h and the extraction with ethyl acetate were taken to identify the polyphenols. This was performed in SYNAPT-G2 HDMS equipment manufactured by Waters with a Column Type ACQUITY UPLC® HSS T3 of 1.8 µm and a temperature of 40.0 °C. The technic used was ES-polarity with an analyser in resolution mode, a capillary of 2.0000 kV, a source temperature of 100 °C, a desolvation temperature of 500 °C and a desolvation gas flow of 1000.0 L/h. The pump used was a model Waters Acquity SDS with a run time of 18 min, solvent name A of H₂O + 0.5 HAc and solvent name B of Acetonitrile.

2.8. Hydrothermal pressure treatment (autohydrolysis)

Based on the previous results of the group the following conditions were selected: a solid/liquid ratio of 20 % for ensuring an

efficient mixing, an average particle diameter of 0.96 mm, operating times of 30, 60 and 90 min and operating temperatures of 120, 140, 160 and 180 °C. The experimental design presented a total of 12 experiments combining each temperature with each time. The volume used in all experiments was of 1600 ml. [17, 19].

The experiments were carried out in a high pressure reactor Ilshin Autoclave RS series model equipped with a turbine impeller with two double blades

The solid fractions from the autohydrolysis were recovered by filtration and dried in the oven at 60°C to obtain the gravimetric yield.

Samples from the liquid fractions were subjected to a posthydrolysis.

2.9. Posthydrolysis

The posthydrolysis of liquid fractions from autohydrolysis was carried out according to the standard TAPPI [20] as an analytic measure of value-added products contents. The samples were treated with 5 ml of 72% sulfuric acid for one hour. Then, they were brought to a concentration of 4% sulfuric acid (adding water up to 148.67g), the samples were placed in an autoclave at 121°C and 2 atm for 60 min to ensure the quantitative conversion of oligomers into monomers.

Aliquots were taken in order to analyse the polyalcohols, polyphenols and furfural content.

2.10. Polyalcohols, polyphenols and furfural determination

Liquid fractions from washing, autohydrolysis and posthydrolysis were taken to obtain the polyphenols, polyalcohols and

furfural concentrations in order to determine ES% due to the fact that the concentration has not a direct relationship with the operational variables (temperature and contact time).

ES% was the percentage of dissolved compound with respect the total dissolved solids in the liquid fractions and it was calculated based on the equation 1:

$$ES(\%) = \frac{[ES] \cdot V \cdot F_h}{(1-R) \cdot M_t} \cdot 100 \quad (1)$$

Where $[ES]$ is the dissolved compound concentration in the solution in mg/L, V is the total volume used in each experiment, F_h is the hydration factor, which is 0.88 for xylitol, 0.9 for inositol and 0.73 for furfural, R , represents the gravimetric yield expressed in rate per one and M_t is the total mass of olive cake used in each experiment [19]. Polyphenols do not present hydration factor F_h .

2.11. Mathematical model

A factorial design with 4 levels for temperature and 3 levels for time was used with the experimental data obtain from polyphenols, polyalcohols and furfural in autohydrolysis and in posthydrolysis (ES%). This analysis required performing 12 experiments with the objective of elucidating the influence of the two operational variables (temperature and contact time). The operating conditions were: temperatures of 120, 140, 160 and 180 °C and times of 30, 60 and 90 min. [17].

2.12. Neural-fuzzy model

Neural-fuzzy model was used in order to fit the data. This type of model combines the advantages of fuzzy logic system and neural networks and providing a powerful prediction tool [21]. The equations

used to this mathematical model were described in Pérez et al., 2018 [19].

The parameters and constants were estimated by using the ANFIS (Adaptive Neural Fuzzy Inference System) an edit tool in the Matlab software suite. ANFIS is a class of adaptive network, which is functionally equivalent to a diffuse inference system, whose principal objective is to optimise and predict the system behaviour [17, 19, 21].

3. Results and discussions

3.1. Raw material

The chemical composition of the olive cake can be summarized as a 39.35 % of fraction soluble in hot water, while the content of apolar extractables was around 0.5 %. The lignin and holocellulose contents in the extract-free solid were 43.96% and 48.16 % (28.55 % cellulose+19.61 % hemicellulose), respectively. This high amount of water-soluble compounds makes it possible for the previous washing to be a good stage for obtaining high-value compounds [2].

3.2. Hydrothermal pre-treatment (washing)

The washing used in this work had better results than the hydrothermal treatment carried out in previous studies, because the washing conditions were 30 °C and 1 h instead of using temperatures of 50, 70 and 90 °C and times greater than 1 h. It must be taken into account that the olive cake used in previous reference works [19, 22] was more mature than the one used in this work. Subsequent work has shown that the maturity of the olive cake influences its composition, especially the concentration of inositol. Therefore, this process was more optimal and cheaper than in previous studies, due to working with a lower

temperature and less time. In addition, the energetic properties of the resulting solid increased because its calorific power was 4751 kcal/kg, a value higher than the obtained in previous studies on native olive cake, which was 4080 kcal/kg [2]. This is possibly due to the fact that it eliminates tar precursors, water-soluble extracts and polyphenols from the olive cake. Therefore, the resulting solid obtained after this process was more suitable for autohydrolysis. The average yield percentage obtained in the wash was $83.23 \% \pm 3.3$. This means that a good part of the water-soluble extracts could be extracted only with a wash at 30 °C and 1 h. On the other hand, the percentage of lignin in the free solid extracts after washing was quite high (57.45 %), the percentage of holocellulose decreased compared to the native olive cake (42.54 %) due to the solubility of hemicellulose.

3.2.1. Value-added extraction in hydrothermal pre-treatment

Table 1 presents the ES% calculated using the Eq. 1 and the concentration obtained from the liquid fractions of washing. It should be highlighted that the greatest ES% was inositol with 2.78 and a concentration of 1691.7 mg/L. This means that this conditions were the best to extract inositol because this inositol ES% was higher even than all the inositol ES% obtained in experiments of Pérez et al. [22] at temperatures of 50, 70 and 90°C and different contact times, solid/liquid ratio and particle diameter. Furthermore, it should be noted that the inositol ES% was higher than the saccharides ES% obtained by Gálvez-Pérez et al. [17]. The rest of ES% of xylitol, polyphenols and furfural were quite low and the lowest was the furfural content with 0.16%.

Consequently, as the ES% of xylitol, polyphenols and furfural in the hydrothermal pre-treatment were quite low, the autohydrolysis and

the posthydrolysis were carried out in order to see if their concentrations increased with severe conditions.

Table 1: Value-added products concentrations and ES% at 30°C for 1h.

	Xylitol	Inositol	Polyphenols	Furfural
mg/L	206.3	1691.7	153.6	139.7
ES%	0.32	2.78	0.27	0.16

Liquid fractions presented two polyalcohols more, sorbitol and mannitol. However, these polyalcohols are isomers and were impossible to separate them with HPLC. Therefore, their quantifications would be wrong because their concentration was a mixture.

3.2.2. Extracted polyphenols identification

The principal polyphenols present in olive cake were identified and checked with other authors. Table 2 shows the molecules of all identified polyphenols after the washing and in the ethyl acetate extraction.

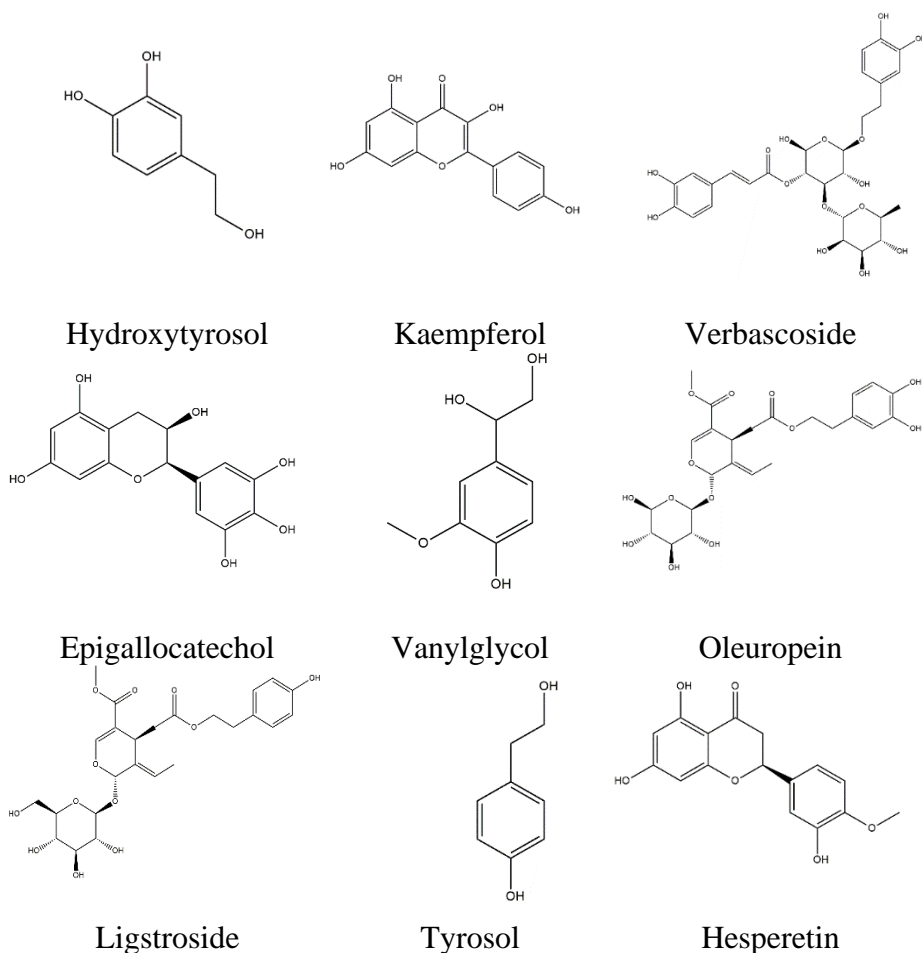
The identified polyphenols in the obtained liquids from washing were: hydroxytyrosol, kaempferol, verbascoside, epigallocatechol, vanylglycol, oleuropein and ligstroside. Some of them were obtained for other authors as Cardoso et al. [23, 24].

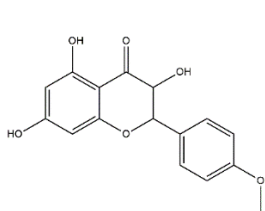
However, tyrosol which is a principal polyphenol in olive cake could not be extracted only with water. Therefore, the native olive cake

extraction with ethyl acetate was carried out to extract and identify more polyphenols and compare them.

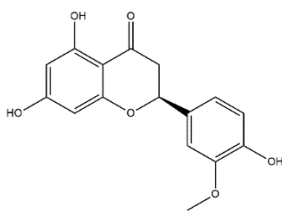
The identified polyphenols with ethyl acetate as a solvent were: hydroxytyrosol, tyrosol, hesperetin, dihydrokaempferide, homoeriodictiol, sterubin, thunberginol (A), cianidanol, oleuropein, kaempferol and vanlyglycol.

Table 2: Identified polyphenols in water and ethyl acetate.

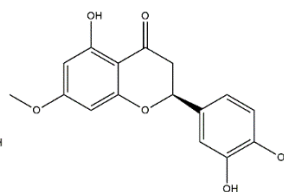




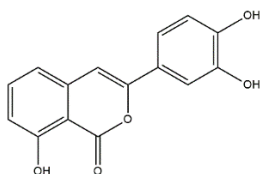
dihidrokaempferide



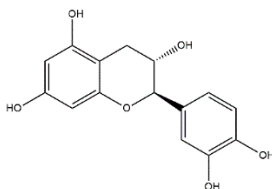
homoeriodictiol



sterubin



thunberginol (A)



Cianidanol

Consequently, it was possible to extract almost as many polyphenols with water as with the traditional process with ethyl acetate and even different ones.

In addition, it is also important to highlight that when the extraction of polyphenols with ethyl acetate is done in the first place, it decreases the concentration of inositol and it eliminates sugars.

3.2. Autohydrolysis results

The autohydrolysis was performed in order to increase the value-added products extractions because the solid is treated with higher temperatures and contact times than in the hydrothermal pre-treatment. The olive cake autohydrolysis after an hydrothermal pre-treatment to improve the solid properties only was used in the previous study of Gálvez-Pérez et al. [17]. Therefore, it could be considered an innovative method.

Table 3 shows the ES% and the mass yield obtained in the autohydrolysis experiments. The experiments were performed in

duplicate and the relative error both in the yield calculation and in obtaining ES% was always less than 2%. All these percentages were easily lower than the ES% from Table 1 except some furfural ES%. This means that the best conditions to extract the compounds were at 30°C and 1h.

The biggest value from Table 3 was inositol ES% with a 1.86% in the experiment at 120°C and 60 min., although, this was the experiment with the highest gravimetric yield. In addition, most of inositol ES% were higher than the other value added products. Therefore, the higher extracted compound in autohydrolysis was inositol.

Table 3: Autohydrolysis ES%.

T (°C)	t (min)	Yield %	Inositol ES%	Xylitol ES%	Polyphenols ES%	Furfural ES%
120	30	92.9	1.27	0.28	0.50	0.17
140	30	90.05	1.17	0.22	0.27	0.03
160	30	81.97	0.66	0.11	0.24	0.04
180	30	68.26	0.43	0	0.00	0.24
120	60	95.41	1.86	0.45	0.74	0.24
140	60	90.59	0.72	0.17	0.41	0.05
160	60	77.59	0.35	0.06	0.17	0.08
180	60	69.4	0.59	0.13	0.00	0.26
120	90	91.72	1.04	0.23	0.46	0.77
140	90	87.63	0.57	0.12	0.31	0.07
160	90	74.53	0.57	0.07	0.13	0.02
180	90	67.04	0.53	0.10	0.00	0.22

The highest polyphenols ES% was 0.74% at 120°C and 60min. However, there were three experiments with an ES% of 0. This is possibly for the fact that polyphenols were degraded because of the conditions were more severe than in the other experiments and most of them were removed in the washing.

Regarding xylitol, the highest ES% was 0.45% at 120°C and 60min as in the case of inositol and polyphenols. It was greater than in previous washing. Nevertheless, this ES% was quite low with respect to inositol even though it is a polyalcohol too.

However, in the case of furfural the best extraction was 0.77 ES% at the conditions of 120°C and 90min. That means that furfural extraction increased with severe conditions because other compounds such as the pentoses and hemicelluloses were degraded to furfural.

Mannitol and sorbitol contents were impossible to quantify for the same reason that happened in the washing.

3.3.1. Value-added products obtained in posthydrolysis

The end of the posthydrolysis as analytic measure with the liquid fractions obtain in autohydrolysis was to obtain fermentable media and breaking the oligomers and the macromolecules that it was not possible to break only with water in the autohydrolysis. This is for the fact that the autohydrolysis was not an aggressive process and there are macromolecules that could not be measured because they were masked. However, after the posthydrolysis the value-added products concentration increased as shown in table 4 because the conditions of posthydrolysis were more severe than the autohydrolysis and this kind of molecules were broken. This is for the fact that in the posthydrolysis it was used sulphuric acid at 4% that broken the macromolecules of liquid fractions from autohydrolysis. Therefore, it was possible to measure how many value-added products were extracted in the autohydrolysis. Table 4 shows the ES% obtained in posthydrolysis. Inositol had the highest ES% with 1.44%. Nevertheless, it was for the experiment at 140 °C and 30 min instead of the experiment at 120 °C and

60 min as in the autohydrolysis. Most of inositol ES% in posthydrolysis was higher than the ES% in autohydrolysis as shown in Table 3. However, these were lower than in the washing.

Table 4: Posthydrolysis ES%.

T (°C)	t (min)	yield %	inositol ES%	polyphenols ES%	furfural ES%
120	30	92.90	0.46	0.00	0.19
140	30	90.05	1.44	0.02	0.03
160	30	81.97	0.80	0.00	0.04
180	30	68.26	0.84	0.01	0.27
120	60	95.41	1.36	0.00	0.27
140	60	90.59	1.10	0.00	0.05
160	60	77.59	0.12	0.00	0.09
180	60	69.4	1.15	0.01	0.29
120	90	91.72	1.41	0.05	0.87
140	90	87.63	1.09	0.00	0.08
160	90	74.53	0.81	0.01	0.02
180	90	67.04	0.99	0.00	0.25

Regarding the polyphenols most of their ES% were zero because the concentrations were lower than the spectrophotometer detection limit. This is possibly for the fact that they were degraded under the posthydrolysis conditions.

It should be highlighted that the ES% of furfural in posthydrolysis were similar or higher than ES% in autohydrolysis as shown in Table 3. The highest value of furfural ES% after the posthydrolysis was 0.87 at 120 °C and 90 min.

It was not possible extract xylitol with the posthydrolysis, as shown in Table 4. This was possibly for the fact that xylitol was totally extracted with the autohydrolysis or because it was degraded with the posthydrolysis.

Nevertheless, the concentrations of inositol, xylitol and polyphenols were higher in the washing than in the autohydrolysis and posthydrolysis. Therefore, these value-added products were degraded with severe conditions whereas furfural concentration was increased due to other compounds such as pentoses were degraded to it as aforementioned.

3.4. RESULTS OF MATHEMATICAL MODELS IN AUTOHYDROLYSIS

The surface plots from neural-fuzzy fitting of autohydrolysis are shown in Figures 1a to 1d. They show that the extractions of inositol, xylitol and polyphenols (Figures 1a to 1c) had a similar tendency because the three compounds presented the greatest extraction at 120°C and 60min and then the ES% were decreasing with similar behaviours.

Nevertheless, the furfural surface plot from neural-fuzzy fitting (Figure 1d) was different because its highest extraction was at 120°C and 90min and it should be noted that it was a very marked maximum. In addition, in this case the ES% was decreasing but from 160 °C began to increase again.

The correlation coefficients obtained in all fittings of autohydrolysis were 0.9999.

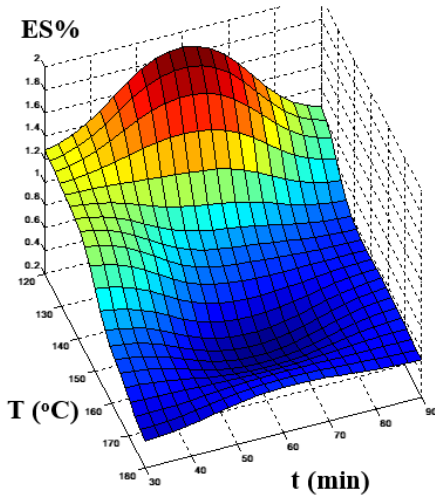


Figure 1a: Inositol surface plot in autohydrolysis.

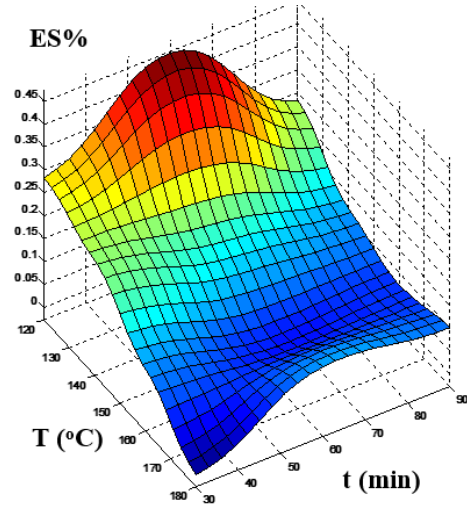


Figure 1b: Xylitol surface plot in autohydrolysis.

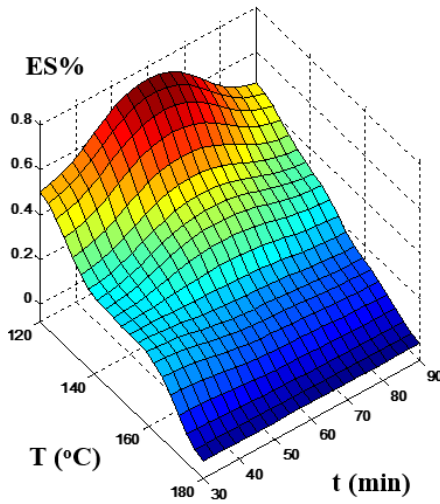


Figure 1c: Polyphenols surface plot in autohydrolysis.

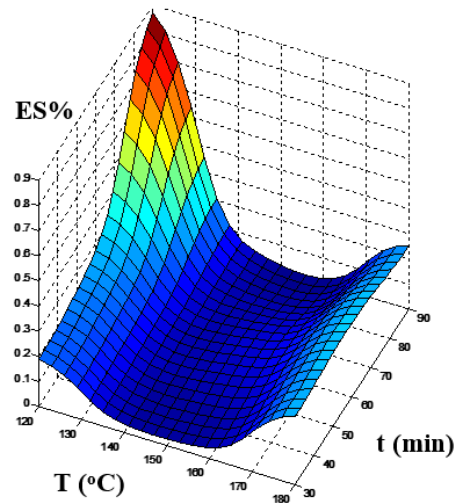


Figure 1d: Furfural surface plot in autohydrolysis.

3.4.1. Results of mathematical models in posthydrolysis

The surface plots from neural-fuzzy fittings of posthydrolysis are shown in Figures 2a to 2c. In this case none of them presented similarities

because each one had a different maximum extraction as aforementioned in Section 3.2.1.

Inositol surface plot of Figure 2a did not present a uniform tendency because it had different maximum points and a very pronounced minimum.

Furfural surface plot (Figure 2b) had a similar tendency than obtained in autohydrolysis but from temperatures of 160°C the behaviour changed and instead of decreasing started to rise again.

Regarding with surface plot from polyphenols (Figure 2c), this presented a well-differentiated maximum point at 120 °C and 90 min but the value of ES% was quite low because most of value were zero.

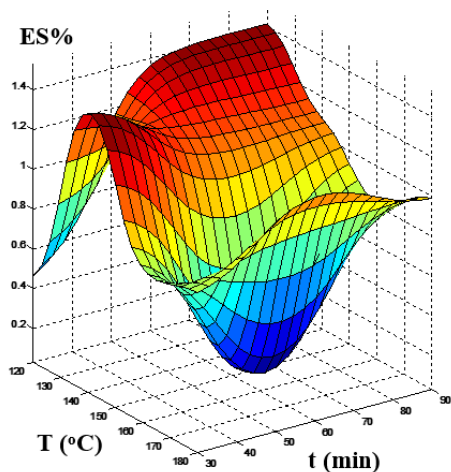


Figure 2a: Inositol surface plots in posthydrolysis.

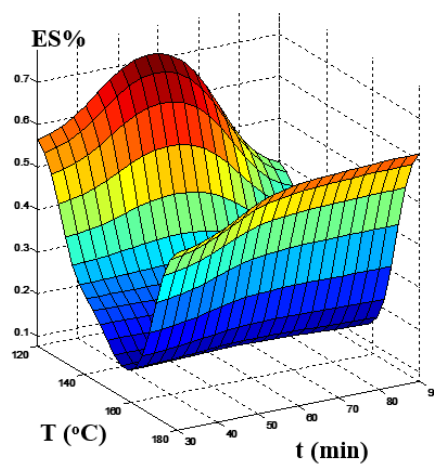


Figure 2b: Furfural surface plots in posthydrolysis.

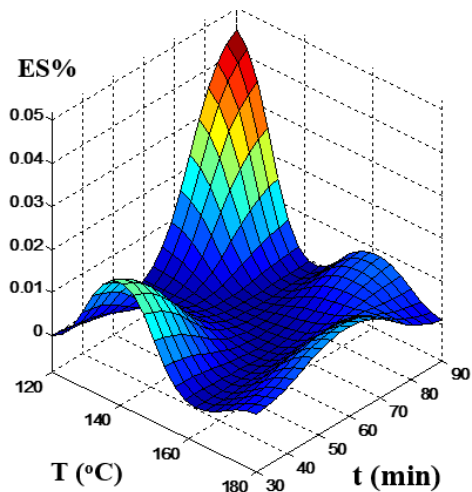


Figure 2c: Polyphenols surface plots in posthydrolysis.

The correlation coefficients obtained in all fittings of posthydrolysis were 0.9999.

4. CONCLUSIONS

This study used a new and environmental-friendly process to extract value-added products from olive cake optimizing the conditions of the hydrothermal pre-treatment and doing the process more economical than in previous studies. Most of polyalcohols and polyphenols were extracted only treating the olive cake with a washing at 30°C and 1h. Except the furfural concentration that increased after the autohydrolysis and posthydrolysis. The highest extraction at 30°C and 1h was to inositol with a concentration of 1691.69 mg/L (an ES% of 2.78).

The polyphenols extraction was also optimized because it was possible to extract them only using water, a simpler process than the traditional with ethyl acetate. Furthermore, most of polyphenols were removed doing possible to obtain fermentable media in posthydrolysis.

All fittings were perfectly fitted to the neuro-fuzzy model and they were useful to see the behaviour and the best conditions to extract the value-added products.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness for financial support received (Project CTM2016-75977-R).

REFERENCES

- [1] Muíño I, Díaz MT, Apeleo E, Pérez-Santaescolástica C, Rivas-Cañedo A, Pérez C, et al. Valorisation of an extract from olive oil waste as a natural antioxidant for reducing meat waste resulting from oxidative processes. *J Clean Prod* 2017;140:924–32. doi:10.1016/j.jclepro.2016.06.175.
- [2] Quesada L, Pérez A, Calero M, Blázquez G, Martín-Lara MA. Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior impregnated of metals. *Bioresour Technol* 2018;261:104–16. doi:10.1016/j.biortech.2018.04.014.
- [3] Martín-Lara MA, Ronda A, Blázquez G, Pérez A, Calero M. Pyrolysis kinetics of the lead-impregnated olive stone by non-isothermal thermogravimetry. *Process Saf Environ Prot* 2018;113:448–58. doi:10.1016/j.psep.2017.11.015.
- [4] Martín-Lara MA, Pérez A, Vico-Pérez MA, Calero M, Blázquez G. The role of temperature on slow pyrolysis of olive cake for the production of solid fuels and adsorbents. *Process Saf Environ Prot*

2019;121:209–20. doi:10.1016/j.psep.2018.10.028.

- [5] Suárez M, Romero MP, Ramo T, Macià A, Motilva MJ. Methods for preparing phenolic extracts from olive cake for potential application as food antioxidants. *J Agric Food Chem* 2009;57:1463–72. doi:10.1021/jf8032254.
- [6] Melgar R, Benitez E, Nogales R. Bioconversion of wastes from olive oil industries by vermicomposting process using the epigeic earthworm *Eisenia andrei*. *J Environ Sci Heal - Part B Pestic Food Contam Agric Wastes* 2009;44:488–95. doi:10.1080/03601230902935444.
- [7] Alu MH, Alli I, Ereifej K, Alhamad M. Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. *Food Chem* 2010;123:117–22. doi:10.1016/j.foodchem.2010.04.011.
- [8] Lesage-Meessen L, Navarro D, Maunier S, Sigoillot J-C, Lorquin J, Delattre M, et al. Analytical, Nutritional and Clinical Methods Section Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chem* 2001;75:501–7.
- [9] Onaco PIM, Ardelli ANN, Arrella ALP, Emussi FAT, Università S, Caserta I-, et al. Environmental Effects Caused by Olive Mill Wastewaters : Toxicity Comparison of Low-Molecular-Weight Phenol Components. *J Agric Food Chem* 2003:1005–9. doi:10.1021/jf020887d.
- [10] La G, Micale R, Cannizzaro L, Paolo F. A sustainable phenolic compound extraction system from olive oil mill wastewater. *J Clean Prod* 2017;142:3782–8. doi:10.1016/j.jclepro.2016.10.086.

- [11] Pasten A, Uribe E, Stucken K, Rodríguez A, Vega A. Influence of Drying on the Recoverable High-Value Products from Olive (cv . Arbequina) Waste Cake. *Waste and Biomass Valorization* 2017;0:0. doi:10.1007/s12649-017-0187-4.
- [12] Aparicio R, Roda L, Albi MA, Gutiérrez F. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *J Agric Food Chem* 1999;47:4150–5. doi:10.1021/jf9812230.
- [13] El Gharras H. Polyphenols: Food sources, properties and applications - A review. *Int J Food Sci Technol* 2009;44:2512–8. doi:10.1111/j.1365-2621.2009.02077.x.
- [14] Granström TB, Izumori K, Leisola M. A rare sugar xylitol. Part II: Biotechnological production and future applications of xylitol. *Appl Microbiol Biotechnol* 2007;74:273–6. doi:10.1007/s00253-006-0760-4.
- [15] Colodny L. Inositol - Clinical Applications for Exogenous Use. *Altern Med Rev* 1998;3:432–47.
- [16] Li X, Wang G, Hu Y, Iradukunda Y, Luo F, Yi K, et al. Sulfonated carbon-titanium dioxide composite nanofiber tube catalysts for dehydration of sugars in biphasic solvents to obtain 5-hydroxymethylfurfural. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2021;129:26–39. doi:10.1016/j.jtice.2021.09.025.
- [17] Gálvez-Pérez A, Pérez A, Calero M, Martín-Lara MA, Blázquez G. Integral exploitation from olive cake for energy production in a biorefinery scheme. *Process Saf Environ Prot* 2019;131:135–43. doi:10.1016/j.psep.2019.09.010.

- [18] Fernández-Bolaños, J., Rodríguez, G., Rodríguez, R., Heredia, A., Guillén, R. JA. Production in Large Quantities of Highly Purified Hydroxytyrosol from Liquid – Solid Waste of Two-Phase Olive Oil Processing or “ Alperujo .” *J Agric Food Chem* 2002;50:6804–11. doi:10.1021/jf011712r.
- [19] Pérez A, Blázquez G, Iáñez-Rodríguez I, Osegueda O, Calero M. Optimization of the sugar hydrothermal extraction process from olive cake using neuro-fuzzy models. *Bioresour Technol* 2018. doi:10.1016/j.biortech.2018.07.136.
- [20] Methods TST. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). Atlanta n.d. www.tappi.org (accessed August 20, 2017).
- [21] Zamudio MAM, Pérez A, López F, García JC, Ferial MJ, Alfaro A. Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of *Paulownia trihybrid*. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2011;42:292–7. doi:10.1016/j.jtice.2010.07.008.
- [22] Pérez, A; Blázquez, G; Calero, M; Martín-Lara MA. Procedimiento para la obtención de polioles y otros compuestos de interés a partir de residuos procedentes de almazaras. P201830627, 2018.
- [23] Cardoso SM, Guyot S, Marnet N, Lopes-da-Silva JA, Renard CMGC, Coimbra MA. Characterisation of phenolic extracts from olive pulp and olive pomace by electrospray mass spectrometry. *J Sci Food Agric* 2005;85:21–32. doi:10.1002/jsfa.1925.
- [24] Cardoso, S.M., Guyot, S., Marnet, N., Lopes da Silva, J.A., Silva, A. M.S., Renard, C. M.G.C., Coimbra MA. Identification of

oleuropein oligomers in olive pulp and pomace. *J Sci Food Agric* 2006;86:1495–502. doi:10.1002/jsfa.

CAPÍTULO 3

ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA PIRÓLISIS, GASIFICACIÓN Y COMBUSTIÓN DEL ORUJILLO TRATADO HIDROTÉRMICAMENTE



CAPÍTULO 3. ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA PIRÓLISIS, GASIFICACIÓN Y COMBUSTIÓN DEL ORUJILLO TRATADO HIDROTÉRMICAMENTE

1. INTRODUCCIÓN

El orujillo se puede considerar como un combustible alternativo, pero son pocos los casos en Andalucía, tanto en el sector industrial como en el doméstico, que lo utilizan para la producción de energía por combustión directa.

Sin embargo, la combustión directa tiene algunos inconvenientes, entre ellos se encuentran el alto contenido de humedad, la baja densidad energética, la limitada fracción fija de carbono y los problemas con los costes de almacenamiento y manejo. Además, la combustión suele ser un proceso de conversión de energía ineficiente. A menudo, la combustión incompleta provoca la emisión de partículas y de un humo denso y pesado, rico en carbono y monóxido de carbono. Por ello, las limitaciones de la combustión de biomasa son el alto nivel de contaminantes.

No obstante, el orujillo podría ser una fuente potencial de energía renovable que puede suministrar combustibles líquidos y gaseosos a través de procesos de conversión termoquímica porque sus propiedades térmicas y su cinética de reacción juegan un papel destacado en el diseño, operación y modelado de equipos de conversión termoquímica. Por ello, los procesos termoquímicos constituyen opciones interesantes para la

utilización de la biomasa procedente del orujillo. Por ello, este capítulo se centra en la combustión, la gasificación y la pirólisis, ya que son los procesos termoquímicos más prometedores para procesar el orujillo al ser rutas más rentables y eficientes en comparación con las rutas bioquímicas.

La combustión es un proceso de oxidación total, en el que la biomasa se descompone en presencia de oxígeno suministrado externamente para convertir la energía química atrapada en la biomasa en calor mediante reacciones exotérmicas. El carbono y el hidrógeno presentes en la biomasa se convierten en CO_2 y H_2O dejando cenizas inorgánicas como un producto sólido.

En comparación con la combustión, la gasificación del orujillo podría ser un proceso de elección para producir calor y energía con una mayor eficiencia de producción. De hecho, la combustión de gas de síntesis presenta rendimientos superiores en comparación con los combustibles sólidos, en términos de eficiencia termodinámica.

Respecto a la pirólisis, es también una técnica de degradación térmica de la biomasa que consiste en una reacción endotérmica realizada en ausencia de oxígeno en el rango de temperatura de 250 a 600 °C para convertir biomasa en biocombustibles.

En este capítulo se ha realizado el estudio de la pirólisis, gasificación y combustión del orujillo mediante un análisis termogravimétrico (TGA). Un método fiable para describir los mecanismos y la cinética de reacción de los procesos, proporcionando características importantes como la temperatura de desvolatilización y la materia volátil liberada. Además, es un método exacto para monitorear

los cambios de masa de un volumen de muestra muy pequeño bajo un programa de temperatura y velocidades de calentamiento controladas. Exhibe condiciones operativas similares a las de un reactor a escala de laboratorio y puede dar mediciones precisas de datos sobre la pérdida de masa en cualquier momento de la reacción.

El TGA también se usa como un paso principal para ofrecer una línea de base en la descomposición térmica de una muestra particular en términos de análisis proximal o el balance de masa entre celulosa, hemicelulosa y lignina para biomasa lignocelulósica, por lo que también puede determinar los parámetros cinéticos, como la energía de activación de las diferentes etapas y el factor preexponencial. Esta comprensión de la cinética de reacción de la pirólisis, gasificación y combustión de biomasa ayuda a crear modelos matemáticos más precisos para describir la cinética y los mecanismos de reacción, lo que en última instancia conduce a un diseño óptimo de reactores relevantes para la industria.

Hay muy poca bibliografía disponible sobre la degradación térmica del orujillo, por lo que, mediante esta investigación se conseguirán determinar los parámetros óptimos de operación, en términos de eficiencia energética y emisiones de combustión y mejorar el diseño de reactores, con el fin de reducir la tasa de emisiones contaminantes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materia prima

El material utilizado en este estudio fue el orujillo mencionado en los capítulos anteriores procedente de una empresa de Jaén. El orujillo

fue tamizado a un tamaño medio de partícula de 0,96 mm por ser el tamaño más representativo.

Su caracterización físico-química fue llevada a cabo anteriormente por el grupo de investigación.

2.2. Tratamientos hidrotérmicos

2.2.1. Lavado

El orujillo fue tratado con un tratamiento hidrotérmico a 30 °C y 1 h como se describió en la sección 2.3. *Pretratamiento hidrotérmico (lavado)* del Capítulo 1. El sólido resultante se filtró y se caracterizó físico-químicamente.

Una parte de este sólido se lavó de nuevo con agua a 70 °C durante una hora siguiendo el mismo procedimiento y las mismas condiciones que el seguido para tratarlo a 30 °C.

2.2.2. Extracción a presión (autohidrólisis)

El orujillo lavado a 70 °C y 1h se sometió a un tratamiento a presión durante 60 min a 140 °C en el mismo reactor y las mismas condiciones descritas en la sección 2.4. *Extracción por presión hidrotérmica (autohidrólisis)* del Capítulo 1.

La fracción sólida resultante del experimento se recuperó por filtración por gravedad. Luego se dejó secar en estufa a 60°C hasta su total secado para determinar el rendimiento gravimétrico.

2.3. Hidrólisis ácida cuantitativa (HAC)

El orujillo tratado se sometió a una hidrólisis ácida cuantitativa (HAC) para su caracterización mediante la evaluación de los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina. La HAC se realizó en un reactor de autoclave. Para ello, se pesaron 0,5 g de orujillo tratado a 30, 70 y 140°C

y se introdujeron en botellas de autoclave. Luego se agregaron 5 mL de ácido sulfúrico al 72% y se dejó 1 h con agitación periódica. A continuación, se agregaron 148,67 g de agua destilada y las botellas se introdujeron en el autoclave a 121°C durante 1h. Los análisis se realizaron por duplicado para el producto sólido de orujillo resultante de cada experimento.

Tras finalizar el tratamiento, las fracciones sólidas se recuperaron mediante filtración con placas porosas del número tres. El residuo sólido retenido en la placa se consideró como lignina de Klason, ya que después de la HAC el resto de las fracciones se solubilizan en la fase líquida. Posteriormente, el producto sólido se secó en una estufa a 100 °C durante 24 h y, una vez seco, se pesó el sólido y se determinó el contenido de lignina como el peso seco del orillo obtenido en la HAC dividido por el peso seco del orujillo inicial tratado.

2.4. Análisis termogravimétrico

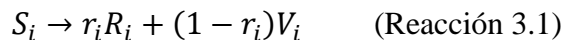
Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TG) para evaluar la degradación térmica del orujillo tratado mediante procesos de pirólisis, gasificación y combustión. Los análisis de TG se realizaron utilizando una termobalanza Perkin Elmer modelo STA 6000. Los resultados, presentados como curvas TG y DTG (derivadas termogravimétricas), se obtuvieron calentando 30-50 mg de muestra de orujillo seco tratado con los tratamientos hidrotérmicos desde temperatura ambiente hasta 1073 K utilizando una rampa de calentamiento constante de 15 K/min.

Para los análisis de pirólisis, se utilizó como gas portador un flujo de gas nitrógeno de alta pureza de 20 ml/min. Para los análisis de gasificación se utilizaron mezclas de nitrógeno y oxígeno en proporciones desde el 2% de oxígeno hasta el 18% con una diferencia

del 2% en cada experimento. Para los análisis de combustión se suministró aire sintético (80 % nitrógeno y 20 % oxígeno) proporcionado a una velocidad de flujo de 20 mL/min.

2.4.1. Modelo cinético de pirólisis

La celulosa, la hemicelulosa y la lignina son los tres componentes principales del orujillo y cada fracción tiene sus características cinéticas y comportamientos térmicos únicos durante la pirólisis y la combustión. Por tanto, el comportamiento cinético de los análisis de pirólisis y combustión del orujillo está relacionado con la composición química del mismo. Para el desarrollo del modelo cinético, se supone que cada fracción sufre reacciones de degradación independientes. Cada constituyente del orujillo (S_i) reacciona para formar un residuo sólido carbonoso (R_i), compuesto de carbón vegetal y cenizas, y volátiles (V_i) como se muestra en la Reacción 3.1:



El subíndice i se refiere a cada fracción, de manera que, $i = 1$ es para la hemicelulosa, $i = 2$ para la celulosa e $i = 3$ para la lignina. R_i se refiere al coeficiente de rendimiento del sólido carbonoso y, en consecuencia, $(1 - R_i)$ se refiere al coeficiente de rendimiento de los volátiles.

La reacción cinética de cada fracción se define como una ecuación cinética de orden n_i , expresada por el grado de conversión α (Ecuación 3.1).

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

La constante cinética es independiente de la composición química y sigue la ecuación de Arrhenius como se muestra en la Ecuación 3.2:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = K_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Finalmente, la fracción volátil total (v_{total}) y la fracción sólida total (w_{calc}) se definen en las Ecuaciones 3.3 y 3.4, donde w_{calc} se refiere tanto al sólido carbonoso generado como a la fracción sólida que quedó después de la reacción.

$$v_{total} = \sum_{i=1}^3 ((1 - r_i) \cdot \alpha_i) \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

$$w_{calc} = 1 - v_{total} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Las variables cinéticas se estimaron utilizando la función Solver disponible en Microsoft Excel. La optimización de los parámetros se realizó minimizando una función objetivo. Para ello se utilizó una ecuación objetiva (Ecuación 3.5) que considera las diferencias entre los valores experimentales y estimados de las fracciones sólidas totales y las tasas de degradación:

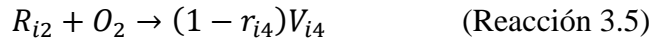
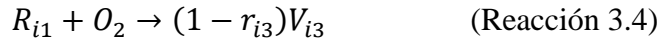
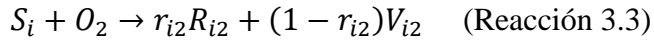
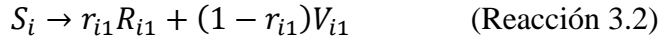
$$FO = \sum (w_{exp} - w_{calc})^2 + \sum \left(\frac{dw_{exp}}{dt} - \frac{dw_{calc}}{dt} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Los parámetros cinéticos de pirólisis del orujillo nativo determinados en trabajos anteriores, se utilizaron como valores iniciales en el proceso de optimización.

2.4.2. Modelos cinéticos de gasificación y combustión

Las mismas suposiciones hechas en la formulación del modelo de pirólisis se aceptan para el modelo de gasificación y el modelo de

combustión. Ahora bien, la presencia de oxígeno introduce nuevas reacciones de degradación, y es necesario incluir las reacciones de oxígeno en el modelo propuesto (Reacciones 3.2-3.5):



La reacción 3.2 es la misma que la reacción de degradación de la pirólisis. La presencia de oxígeno genera reacciones competitivas con respecto a la fracción sólida y al sólido carbonoso. Por tanto, la ecuación cinética ahora se escribe de la siguiente forma como se muestra en las Ecuaciones 3.6 – 3.9:

$$\frac{d\alpha_{i1}}{dt} = k_{i1}(1 - \alpha_{i1} - \alpha_{i2})^{n_{i1}} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

$$\frac{d\alpha_{i2}}{dt} = k_{i2}(1 - \alpha_{i1} - \alpha_{i2})^{n_{i2}} \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

$$\frac{d\alpha_{i3}}{dt} = k_{i3}(1 - \alpha_{i1} - \alpha_{i3})^{n_{i3}} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

$$\frac{d\alpha_{i4}}{dt} = k_{i4}(1 - \alpha_{i2} - \alpha_{i4})^{n_{i4}} \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

Es necesario tener en cuenta el efecto de la presión parcial de oxígeno en la ley cinética, por lo que la constante cinética de las reacciones de gasificación y combustión se expresa como se puede ver en la Ecuación 3.10:

$$k_i = K_i \cdot P_{O_2}^{b_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno y tiene valores de 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16 y 0.18 atm para el análisis de gasificación y de 0,2 atm para análisis de combustión, b_i representa el orden de reacción del oxígeno.

Finalmente, la relación entre la fracción volátil total y la fracción sólida total viene dada por las siguientes ecuaciones (Ecuaciones 3.11 y 3.12):

$$v_{total} = \sum_{i=1}^3 ((1 - r_{i1}) \cdot \alpha_{i1} + (1 - r_{i2}) \cdot \alpha_{i2} + (1 - r_{i3}) \cdot \alpha_{i3} + (1 - r_{i4}) \cdot \alpha_{i4}) \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

$$w_{calc} = 1 - v_{total} \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

De la misma forma que en la formulación del modelo de pirólisis, se estimaron los parámetros cinéticos de gasificación y combustión minimizando una función objetivo mediante la función Solver de Microsoft Excel, como se muestra en la Ecuación 3.13:

$$FO = \sum (w_{exp} - w_{calc})^2 + \sum \left(\frac{dw_{exp}}{dt} - \frac{dw_{calc}}{dt} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 3.13})$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Tratamiento hidrotérmico

El mayor rendimiento másico se alcanzó para el sólido resultante del tratamiento hidrotérmico a 140 °C con un valor de 87,6 %, lo que significa que el aumento de temperatura resultó en un aumento en el rendimiento másico. Este comportamiento sugiere que cuando la temperatura es alta, la solubilización de los compuestos es baja en la fase

líquida y la masa del sólido resultante aumenta. Los compuestos solubilizados fueron principalmente azúcares provenientes de la extracción de las fracciones hemicelulósicas por autohidrólisis.

3.2. Caracterización química

Con respecto a la caracterización química, se ha obtenido que el contenido de xilosa, que representa la fracción de hemicelulosa, disminuyó sustancialmente para los tratamientos hidrotérmicos a altas temperaturas (7,2 % para el tratamiento a 140 °C), lo que confirma la capacidad que tienen estos tratamientos para eliminar la fracción de hemicelulosa del orujillo mediante su solubilización en fase líquida casi en su totalidad. El contenido de glucosa, que representa la fracción de celulosa, también disminuyó a temperaturas más altas. Por el contrario, los contenidos de lignina aumentaron a temperaturas más altas alcanzando un 78,4 % para el tratamiento a 140 °C, debido a que la extracción de hemicelulosas y celulosa conduce a un aumento de estas fracciones en el sólido resultante.

Estos contenidos de celulosa y lignina demuestran que, bajo las condiciones estudiadas en los tratamientos hidrotérmicos, no se lograron despolimerizar totalmente debido a que el alto contenido de lignina del orujillo, al tener una estructura tan densa, es muy resistente a la degradación y dificulta también la accesibilidad e hidrólisis de la celulosa.

3.3. Orujillo tratado a 30°C

3.3.1. Estudio de la pirólisis

Los resultados de las curvas de pérdida de masa (TG) y derivadas correspondientes (DTG), mostraron que ambas curvas comienzan a 415

K porque a temperaturas más bajas la pérdida de masa se atribuye principalmente a la liberación de humedad.

Las curvas muestran el perfil típico de degradación térmica de los residuos de biomasa con las tres etapas de pérdida de masa marcadas. La primera etapa de pérdida de masa en las curvas TG, a 415-620 K, corresponde a la degradación de la hemicelulosa por ser el componente con menor estabilidad térmica debido a su bajo grado de polimerización. La segunda etapa, alrededor de 620-680 K, está relacionado con la degradación de la celulosa, que presenta una estructura más estable y cristalina. Finalmente, la tercera etapa representa la degradación de la lignina. La degradación total de la lignina total tuvo lugar a temperaturas superiores a 1073 K, aunque se descompone en todos los rangos de temperatura debido a la estabilidad térmica extendida de sus grupos funcionales.

En la curva DTG, la descomposición de la hemicelulosa formó el primer hombro del pico, seguido de un segundo pico con la máxima tasa de pérdida de masa causada por la degradación de la celulosa.

Por otro lado, aunque la lignina se descompuso en todo el rango de temperatura, mostró un pico después de la celulosa debido a la degradación de los grupos funcionales a esta temperatura (700-720 K).

El sólido original se ajustó a un modelo de degradación de 4 componentes, debiendo incluir una fracción de compuestos solubles en agua. La temperatura de tratamiento a 30 °C demostró la capacidad de disolver todos los compuestos solubles y adaptarse a un modelo de pirólisis de tres componentes hemicelulosa, celulosa y lignina.

3.3.2. Estudio de la gasificación

El primer cambio en la curva DTG de la gasificación del orujillo sometidos al tratamiento de 30 °C fue el pico de degradación de la hemicelulosa que se produjo a temperaturas más bajas y fue más pronunciado a medida que aumentaba la temperatura. Solo con una concentración de oxígeno del 2 %, el comportamiento de la degradación de la hemicelulosa fue más parecido a la gasificación con una concentración de oxígeno del 18 % que a la pirólisis.

El segundo pico correspondió a la celulosa, que cambió considerablemente al introducir un 2 % de oxígeno. El pico máximo de celulosa en los experimentos de gasificación apareció antes que en la pirólisis y en este caso fue similar en todos los rangos de concentración de oxígeno. Sin embargo, este máximo tuvo tendencia a disminuir cuando la concentración de oxígeno aumentó, al contrario de lo ocurrido con la hemicelulosa.

Por otro lado, la lignina se degradó gradualmente en todos los rangos de temperatura del experimento de pirólisis. Sin embargo, al introducir una concentración de oxígeno del 2 % se produjo una autocombustión entre temperaturas de 975-1050 K. Esta autocombustión aumentó a medida que aumentaba la concentración de oxígeno hasta alcanzar un máximo alrededor de los 700 K.

Con respecto a la lignina, que en pirólisis se degradó gradualmente casi en todo el rango de temperatura, la introducción de un 2 % de oxígeno provocó una autocombustión entre los 975-1050 K. Esta autocombustión fue aumentando a medida que aumentaba la concentración de oxígeno hasta alcanzar el máximo alrededor de los 700

K. A partir de esta temperatura la autocombustión fue más lenta para el caso de la gasificación con un 18 % de oxígeno.

3.3.3. Estudio de la combustión

En el caso de la combustión del orujillo tratado a 30 °C se comprobó que se asimilaba al modelo de gasificación con una concentración de oxígeno del 18 %, ya que la curva de combustión prácticamente coincidió con los picos máximos de hemicelulosa y celulosa obtenidos en este experimento. Aunque, cabe destacar, un cambio paulatino en estos picos desde el 2 % hasta el 20 %. En el caso de la lignina, sí existe una pequeña diferencia debido a las reacciones de autocombustión.

3.4. Orujillo tratado a 70°C

3.4.1. Estudio de la pirólisis

Se investigó mediante análisis termogravimétrico la degradación térmica del orujillo tratado hidrotérmicamente a 70 °C en atmósfera inerte de nitrógeno (pirólisis).. De nuevo las curvas TG y DTG empiezan a una temperatura de 415 K según lo indicado anteriormente. El comportamiento de la pirólisis del orujillo tratado a 70 °C fue muy similar al del orujillo tratado a 30°C, la mayor diferencia se ve en el cambio de composición del orujillo.

De nuevo, la primera etapa de pérdida de masa en la TG corresponde a la degradación de la hemicelulosa que, en este caso, ocurrió entre los 415-590 K. La segunda etapa, alrededor de 590-640 K, correspondió a la degradación de la celulosa. Finalmente, la tercera etapa representa la degradación de la lignina. La degradación total de la lignina se produjo a temperaturas superiores a 1060 K, aunque se descompone

en todos los rangos de temperatura, como se explicó anteriormente. En la curva DTG el comportamiento fue el mismo que en el orujillo tratado a 30 °C.

3.4.2. Estudio de la gasificación

En la curva DTG del experimento de gasificación con una concentración de oxígeno del 2 % para el orujillo tratado a 30 °C, hubo un cambio que no se observa en la curva DTG de este experimento para el orujillo tratado a 70 °C. El pico máximo de hemicelulosa se dio a la misma temperatura de degradación que en la pirólisis. Sin embargo, este se hizo más pronunciado a medida que aumentaba la concentración de oxígeno. Además, el comportamiento de degradación de la hemicelulosa con una concentración de oxígeno del 2 % fue intermedio al comportamiento de la pirólisis y la gasificación con un 18 % de oxígeno. En la gasificación con un 8 % de oxígeno existe una anomalía, ya que la gráfica indica un patrón diferente al resto de curvas en el rango estudiado, lo que puede deberse a que el material de partida tenía alguna impureza en una de las pruebas.

Por otro lado, el segundo pico correspondiente a la celulosa no cambió significativamente al introducir un 2 % de oxígeno. El pico máximo apareció solo 12 K antes al introducir el 18 % de oxígeno. Por lo tanto, el efecto del oxígeno no fue significativo para la fracción de degradación de celulosa.

Con respecto a la lignina, que en pirólisis se degrada de forma gradual casi en todo el rango de temperatura, la introducción de un 2 % de oxígeno no provocó diferencias apreciables en todo el rango de temperatura desde 661 K hasta el final. Este comportamiento no se dio

en la degradación del sólido tratado a 30 °C donde la lignina sí sufrió una autocombustión entre los 975-1050 K.

3.4.3. Estudio de la combustión

La combustión del orujillo tratado a 70°C fue similar al modelo de gasificación con una concentración de oxígeno del 18 % como ocurrió en el caso del orujillo tratado a 30°C.

Las curvas DTG de los experimentos de gasificación con una concentración del 2 % y 18 % de oxígeno y de combustión con un 20 % de oxígeno, fueron idénticas hasta llegar al máximo de degradación de la hemicelulosa, cuyo pico aumenta a medida que aumenta la concentración de oxígeno. En el rango entre el máximo de degradación de la hemicelulosa y el máximo de degradación de la celulosa (565-624 K) es donde más difieren las curvas, debido a que el comportamiento de degradación de la celulosa es muy distinto al que se comentó para la hemicelulosa, es decir, la altura del pico disminuye con la concentración de oxígeno. A partir de aquí, las curvas convergen hasta la temperatura de 660 K. Desde este punto y hasta el máximo de temperatura las curvas representan la degradación de la lignina, siendo idéntico el comportamiento de la curva correspondiente a la combustión y la correspondiente a una concentración del 18% en oxígeno.

El modelo cinético muestra que tanto la hemicelulosa como la celulosa solo experimentaron una degradación térmica en presencia de oxígeno. Sin embargo, la lignina experimentó autocombustión y degradación térmica en presencia de oxígeno.

3.5. Orujillo tratado a 140 °C

3.5.1 Estudio de la pirólisis

En los Capítulos 1 y 2 se estudió el efecto de la temperatura y del tiempo en la extracción de compuestos de valor añadido mediante un proceso de autohidrólisis. Los resultados marcaron que el tratamiento a 140 °C y 1 h fue el óptimo para la obtención de este tipo de compuestos. Por tanto, en este capítulo se estudió también la degradación térmica del orujillo tratado en autohidrólisis a 140 °C en atmósfera inerte de nitrógeno mediante análisis termogravimétrico, teniendo en cuenta que no existe información de estudios de pirólisis para sólidos después de un tratamiento de extracción a 140 °C. De acuerdo con la curva DTG obtenida, la reacción de pirólisis se desarrolla en dos etapas como se ha comentado anteriormente para el comportamiento de pirólisis del orujillo tratado a 30 y 70 °C, pero en este caso aparecieron algunas diferencias. En este caso, para la celulosa se obtiene un pico mucho más pronunciado que para la hemicelulosa, debido a la poca cantidad de hemicelulosa que tiene el orujillo tratado a 140 °C, como se ha comentado anteriormente.

En la curva TG la primera etapa correspondiente a la degradación de la hemicelulosa se produjo entre 415 y 590 K. Por tanto, esta pérdida de masa se dio a menor temperatura que para el orujillo lavado a 30 °C, y a la misma temperatura que el orujillo tratado a 70 °C. Esto indica que la fracción de hemicelulosa que no se disolvió no necesita más temperatura para su degradación. La degradación de la celulosa se produjo alrededor de 590-650 K. Finalmente, la degradación total de la lignina tuvo lugar a temperaturas superiores a 1073 K, aunque se descompone en todos los rangos de temperatura debido a la estabilidad térmica extendida de sus grupos funcionales.

En las curvas DTG, aunque el patrón de pirólisis no cambió, se obtuvo que las diferentes condiciones de operación durante el proceso hidrotérmico provocaron cambios significativos en el comportamiento de degradación térmica del residuo con respecto a los sólidos tratados a 30 y 70 °C.

La degradación de la celulosa para 140 °C provocó un pico de mucha mayor intensidad a una temperatura mayor que para los casos anteriores de 30 y 70 °C. Con respecto a la lignina las curvas DTG muestran que el comportamiento es idéntico al del orujillo a 70° C.

3.3.2 Estudio de la gasificación

Los picos de degradación de hemicelulosa y celulosa fueron prácticamente similares en las curvas DTG correspondientes a pirólisis (0 % de oxígeno) y a la gasificación con una concentración de oxígeno del 2 %. Por lo tanto, la presencia de oxígeno no afectó. El primer pico correspondiente a la degradación de hemicelulosa fue más pronunciado en el experimento de gasificación con una concentración de oxígeno del 18 %, aunque, apareció a la misma temperatura que en los casos anteriores.

El segundo pico, correspondiente a la degradación de la celulosa, también cambió considerablemente para la gasificación con un 18 % de oxígeno. El máximo de este pico apareció antes que en los otros experimentos y tendió a disminuir a medida que aumentaba la concentración de oxígeno en contraste con el pico de hemicelulosa.

Con respecto a la lignina, que en pirolisis se degrada de forma gradual casi en todo el rango de temperatura, la introducción de un 2 % de oxígeno provoca una autocombustión entre los 670-750 K, esta

autocombustión es pequeña siendo el perfil muy similar al de pirolisis. La introducción de oxígeno en una concentración cercana a la del aire (18 %) provocó una mayor degradación (autocombustión) muy similar a los casos de 30 y 70 °C.

Comparando los tres sólidos estudiados con la concentración mínima de oxígeno (2 %) y la máxima (18 %) se puede deducir que la hemicelulosa tiene perfiles similares al del orujillo tratado a 30 y 70 °C, siendo el pico casi imperceptible para 140 °C, debido a la poca concentración de esta fracción en el sólido. El pico máximo de degradación de celulosa aumentó a medida que aumentó la concentración de oxígeno. Finalmente, la degradación de la lignina fue similar en tres curvas especialmente a altas temperaturas.

Para el caso de la máxima concentración de oxígeno, el comportamiento de cada sólido difiere considerablemente, especialmente para la hemicelulosa. El pico de degradación de la celulosa fue muy pronunciado para el orujillo tratado a 70 y 140 °C y alcanzó el máximo para el tratamiento a 70 °C. Sin embargo, la máxima degradación de la celulosa para el tratamiento a 140 °C ocurrió a mayor temperatura. El comportamiento de degradación de la lignina fue similar en los tres sólidos a partir de 740 K. Solo se produjo un pequeño pico para el sólido tratado a 30 °C a temperaturas inferiores a 740 K y justo cuando finaliza la degradación de la celulosa.

3.3.3. Estudio de la combustión

Para el caso de la autocombustión del orujillo tratado a 140 °C se comprobó que la curva coincide prácticamente con el modelo de gasificación de 18 % de concentración de oxígeno, desde la temperatura

donde se alcanza la máxima degradación de la celulosa hasta el final de la curva DTG. Por tanto, la degradación de la lignina fue idéntica para ambas concentraciones de oxígeno. Este perfil también se da a temperaturas bajas donde las tres curvas coinciden hasta una temperatura de 540 K, a partir de este punto las curvas de degradación divergen, siguiendo caminos de degradación distintos. El comportamiento de degradación de la lignina para la gasificación con una concentración de oxígeno del 2 % fue más similar a la pirólisis que a la combustión.

3.5. Parámetros cinéticos

Se determinaron los parámetros cinéticos del orujillo para explicar mejor la influencia de los tratamientos hidrotérmicos a 30, 70 y 140 °C en el comportamiento de la pirólisis, la gasificación y la combustión. Para calcular estos parámetros se consideró al orujillo formado por tres fracciones mayoritarias (hemicelulosa, celulosa y lignina). Teniendo en cuenta que cada fracción es independiente y sigue su propio camino de degradación. Todos estos parámetros cinéticos fueron calculados mediante un proceso de optimización secuencial en Excel.

En los parámetros cinéticos obtenidos en los diferentes estudios de pirólisis, cabe señalar que la hemicelulosa no dejó residuos para los sólidos tratados a 70 y 140 °C, mientras que la celulosa no dejó residuos para sólidos tratados a 140 °C. La lignina dejó un carbonizado del 30 % de la masa inicial para el caso del tratamiento a 70 y 140 °C, mientras que el residuo del tratamiento a 30 °C fue menor. Esto se debe a que la lignina que queda en el sólido es más estable térmicamente a medida que aumenta la temperatura de lavado.

Cabe señalar que los ajustes del modelo fueron muy similares a los modelos experimentales para los datos cinéticos de la gasificación. Los coeficientes de correlación fueron superiores a 0,99 en la mayoría de los casos para la DTG. El término preexponencial de la ecuación de Arrhenius y la energía de activación fueron los parámetros que variaron menos. Los órdenes de reacción tanto para la degradación pirolítica como para la combustión espontánea varían mucho, así como la cantidad de residuo (char) que se forma. La única novedad respecto a la bibliografía consultada es que no se produce char en la pirólisis de la lignina en el orujillo lavado a 70 °C a partir de una concentración del 6 % de oxígeno.

En cuanto a los parámetros cinéticos de combustión de los tres sólidos estudiados estuvieron muy relacionados con el experimento de gasificación al 18 % de oxígeno en prácticamente todos los casos. Los ajustes de TG y DTG tienen una muy buena correlación como se muestra en los valores de R^2 y también en las gráficas donde se representan los valores obtenidos experimentalmente y los calculados por el modelo frente a la temperatura.

4. CONCLUSIONES

El tratamiento hidrotérmico inicial provoca un cambio importante en la composición del material de partida, aumentando la cantidad de lignina a medida que aumenta la temperatura.

La cinética de pirólisis, gasificación y combustión de las fracciones sólidas resultantes del tratamiento hidrotérmico del orujillo presentaron parámetros similares a otros compuestos de biomasa

lignocelulósica, que se mantuvieron en los rangos reportados por otros autores.

Se puede considerar que la degradación de cada uno de los tres componentes se hace de forma independiente y cada compuesto sigue su propio camino de degradación.

La gasificación con atmosferas de oxígeno desde el 2 hasta al 18 % muestra una evolución desde la pirolisis hasta la combustión siendo los experimentos con el 18 % de oxígeno similares a la propia combustión.

El modelo teórico propuesto para la obtención de los parámetros cinéticos proporciona unos buenos resultados ajustando las curvas TG y DTG con valores de R^2 en torno a 0.9999 para las TG y 0.99 para las DTG.

Todos estos resultados se pueden ver más detallados en la futura publicación derivada de la investigación, que se muestra a continuación.

**THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF THE PYROLYSIS,
GASIFICATION AND COMBUSTION FROM THE OLIVE
CAKE TREATED HYDROTHERMALLY**

Gálvez-Pérez, A., Pérez, A. *, Calero, M., Martín-Lara, M.A.,
Blázquez, G.

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

* Corresponding author. +349583313 *E-mail*: aperezm@ugr.es

Abstract

Thermochemical conversion is the most dominant energy conversion processes. For this reason, this research focuses on the energy study of olive cake.

Olive cake is the main solid waste generated in the olive oil production process, but it can be considered as an alternative fuel. However, its direct combustion presents some problems in commercial industrial boilers. The main objective of this research is the study of the pyrolysis, gasification and combustion of the olive cake by thermogravimetric analysis to understand its kinetic mechanisms. The obtained data were processed by kinetic simulation models that can be used to design appropriate biomass reactors in the future. Olive cake was considered as a material composed of three independent fractions (lignin, hemicellulose and cellulose) because three independent equations were considered to carry out the kinetic models. The olive cake was previously washed at different temperatures (30, 70 and 140 °C) to improve its

properties. The results shown that the kinetic models proposed fitted perfectly to the experimental data.

Keywords: olive cake, pyrolysis, gasification, combustion, thermogravimetric analysis

1. INTRODUCTION

The Mediterranean countries are the largest producers of olive oil in the world (Ducom et al., 2020). This activity generates 30-40% of solid waste, with a world production of approximately 1.3 billions tons per year and it is estimated that, the production will increase to 2.2 billion tons per year by 2025 (Ben et al., 2017). The sustainable and economical management of these wastes is an emerging challenge in the olive oil sector (Demirbaş and Ilten, 2004; Zabaniotou et al., 2015).

These residues mainly contain cellulose, hemicellulose and lignin (Ducom et al., 2020). This makes olive biomass has a calorific value higher than other agricultural biomasses and releases considerable energy (Fokaides, 2017).

In this sense, this biomass could satisfy part of the present and future energy demand in a sustainable way (Hoang et al., 2021; Parascanu et al., 2017). Due to biomass energy is considered carbon neutral because the amount of CO₂ emitted into the atmosphere during combustion is equal to the same amount captured through photosynthesis (Gomez-Martin et al., 2018; Hoang et al., 2021). In addition, the use of biomass provides a decrease in SO₂ and NO_x emissions compared to fossil fuels and relatively low cost (Celebi and Karatepe, 2015; Gomez-Martin et al., 2018).

Therefore, this research focuses on the energy study of the olive cake, the main solid waste generated in the olive oil production process (Casanova-Peláez et al., 2015). This is obtained in industrial plants that recover the residual oil from the olive pomace by extraction with solvents (mainly hexane) and that leave this final solid residue (Martín-Lara et al., 2019). Basically, it is a solid material composed of stone particles and fleshy parts of olives (Casanova-Peláez et al., 2015).

Olive cake can be considered as an alternative fuel (Martín-Lara et al., 2019). However, its direct combustion presents some problems in commercial industrial boilers. Among them are high moisture content, low energy density, limited fixed carbon fraction, and problems with storage and handling costs (Gomez-Martin et al., 2018). Furthermore, incomplete combustion causes the emission of particles and dense heavy smoke with high level of pollutants and rich in carbon and carbon monoxide (Suriapparao and Tejasvi, 2022; Zabaniotou et al., 2015).

Nevertheless, olive cake could be a potential source of renewable energy through thermochemical conversion processes because its thermal properties and reaction kinetics play an important role in the design, operation, and modeling of thermochemical conversion equipment (Volli and Singh, 2013). This research focuses on olive cake combustion, gasification and pyrolysis, due to they are the most promising thermochemical processes (Felix et al., 2022).

Combustion is a total oxidation process, in which biomass is decomposed in the presence of externally supplied oxygen to convert chemical energy from biomass to heat through exothermic reactions. The

carbon and hydrogen present in the olive cake are converted to CO₂ and H₂O leaving inorganic ash as a solid product (Felix et al., 2022).

Compared to combustion, the gasification of olive cake could be a process to produce heat and energy with higher production efficiency than the combustion (Ben et al., 2017; Fokaides, 2017). In addition, gasification is a cleaner process than combustion, due to its lower polluting emissions (Ben et al., 2017; Safarian et al., 2021). Gasification is a partial oxidation thermochemical process at moderate and high temperatures (700 to 1000 °C) that breaks down solid lignocellulosic materials into a gaseous fuel composed of CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂, H₂O and other trace components. CO and H₂ are called synthesis gas (Ducom et al., 2020; Safarian et al., 2021). In this research gasification with air was used, which has the advantages of being cheap (Liu et al., 2023).

It is known that the O₂ concentration is an important factor influencing the gasification process in terms of syngas production (Parascanu et al., 2017). Therefore, in this study gasifications will be carried out with oxygen from the air in a concentration of 2% to 18% because it is necessary to determine the O₂ concentration to obtain a profitable gasification (Parascanu et al., 2017). This is due to the fact that the oxidation step of char also depends on the oxygen concentration, because it starts at lower temperatures when the O₂ concentration increases. In turn, devolatilization emissions are affected by the inlet oxygen concentration, because the CO and CO₂ concentration increases in the exhaust gases (Balat, 2008).

Finally, pyrolysis is also a biomass thermal degradation technique that consists of an endothermic reaction carried out in the

absence of oxygen in a temperature range of 250 to 600 °C to convert biomass into biofuel, improving the fuel properties of lignocellulosic raw materials (Hoang et al., 2021; Sánchez and San Miguel, 2016).

Unlike combustion and gasification, pyrolysis produces three fractions: a solid (charcoal), a liquid (bio-oil) and a gas, with non-condensable gaseous products (Hoang et al., 2021; Sánchez and San Miguel, 2016). This is due to the decomposition of the components of the polymer chain without oxygen (Gholizadeh et al., 2019; Kan et al., 2016; Rao et al., 2022).

Therefore, thermochemical conversion is the most dominant energy conversion processes, because the kinetic parameters obtained can be used in the design of thermochemical conversion equipment (Celebi and Karatepe, 2015).

For this reason, this work was carried out the study of olive cake thermochemical processes by a thermogravimetric analysis (TGA). The TGA is an analytical tool to describe the mechanisms and reaction kinetics of thermochemical process of biomass materials providing the fuel fingerprint and important characteristics such as devolatilization temperature and released volatile matter (Biagini et al., 2008). It is a method for monitoring the mass changes of a minute sample volume under a controlled temperature and heating rates. It exhibits operating conditions like those of a laboratory scale reactor and can give accurate measurements of mass loss data at any point in the reaction (Havilah et al., 2019).

TGA determines the reaction kinetic parameters, such as the pre-exponential factor and the activation energy of the different stages

(Merdun et al., 2023). These help create more accurate mathematical models to describe reaction kinetics and mechanisms to obtain an optimal design of industry-relevant reactors (Felix et al., 2022).

There is very little literature available on the thermal degradation of olive cake, where the aforementioned methods are applied to determine the Arrhenius parameters (Volli and Singh, 2013). In addition, the dependence raw material characteristics on the design characteristics of the conversion technology makes the large-scale design process difficult. Consequently, obtaining information from laboratory-scale experiments is essential (Cordiner et al., 2018).

Therefore, the main objective of this research is the study of the pyrolysis, gasification and combustion of the olive cake by thermogravimetric analysis to understand its kinetic mechanisms using the data obtained in the TGA. Subsequently, these data will be processed by kinetic simulation models that can adjust the preliminary calculations and can be used to design appropriate biomass reactors in the future to reduce the rate of polluting emissions (Balat, 2008). Three independent equations will be considered, in the kinetic models, because olive cake was considered as a material composed of three independent fractions (lignin, hemicellulose and cellulose). For it, firstly, it was carried out a wash of olive cake at different temperatures (30, 70 and 140 °C) to improve its properties.

2. METHODS AND MATERIALS

2.1. RAW MATERIAL

The material used in this study was olive cake. It was provided by a company located in Jaen (Spain). The olive cake was sifted to an average particle diameter of 0.96 mm because it was the most representative size of the sample.

2.2. PHYSIOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF OLIVE CAKE

The characterization of the raw material was carried out before by Quesada et al., 2018b and Pérez et al., 2018a with olive cake of three average particle diameter (1.5, 0.96 and 0.42 mm).

2.3. HYDROTHERMAL TREATMENT

2.3.1 Washing

Based on other studies of the research group, this study was focused on the optimization of the olive cake hydrothermal pretreatment using a lower temperature and time than in previous studies as in Pérez et al., 2018a and Pérez et al., 2018c, in order to do the process with milder conditions that are more economical.

For this reason, olive cake was subjected to isothermal hydrothermal pretreatments at 30°C for 1h in order to study the gravimetric yield of the olive cake. To this end, samples of olive cake were mixed with water in a solid/liquid ratio of 0.25 w/w. The mixing was allowed to react in a jacketed glass reactor of 1L, connected to a

thermostatic bath with automatically controlled temperature. In addition, the reactor was equipped with a shaking system of simple blade.

The resulting solid was filtered and dried to be characterized. A part of this solid was washed again with water under the same conditions as before, but at a temperature of 70°C.

2.3.2 Pressure extraction (autohydrolysis)

Based on the previous results of the researchers the following conditions were selected: a solid/liquid ratio of 0,20 w/w for ensuring an efficient mixing, an average particle diameter of 0.96 mm, (in this case, it was used the previous olive cake washed at 70°C), operating time of 60 min and operating temperature of 140 °C. The volume used in all experiments was of 1,600 ml.

The experiment was carried out in a high pressure reactor RS series model Ilshin Autoclave equipped with a turbine impeller with two double blades filled with the resulting olive cake from washing.

The resulting solid fraction of experiment was recovered by gravity filtration. Then, it was left to dry in the oven at 60°C until completely dry to determine the gravimetric yield.

2.4. QUANTITATIVE ACID HYDROLYSIS (QAH)

Treated olive cake was subjected to quantitative acid hydrolysis (QAH) for characterization by the assessment of hemicellulose, cellulose and lignin contents. QAH was performed in an autoclave reactor. 0.5 g of treated olive cake were weighted and introduced in autoclave bottles.

Then 5 mL of 72% sulphuric acid was added and left for 1 h with periodic stirring. Then 148.67g of distilled water was added and the bottles were introduced in the autoclave at 121°C for 1h (TAPPI T-248-em-85). The analyses were carried out in duplicate for the olive cake solid product resulting of each experiment.

After the reaction, the solid fraction is recovered by filtration in number 3 porous plate. The solid residue kept in the plate is considered as Klason lignin, because after QAH the rest of the fractions are solubilized in the liquid phase. The solid product was dried in an oven at 100 °C for 24 h and when dry, solid was weighted and the lignin content was determined as the dry weight of QAH olive cake divided by the dry weight of initial hydrothermally treated olive cake.

An aliquot of the liquid fraction was taken to determine the cellulose content (as glucose) and the hemicellulose content (as xylose) by HPLC analysis. Chromatographic determination was carried out using a Metrohm 940 professional IC Vario system equipped with an analytical column Metrosep Carb 2 250/4.0. The column was kept at 30 °C with 100 mM NaOH and 10 mM NaAc as mobile phase with a flow rate of 0.5 mL/s.

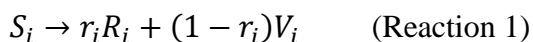
2.5. THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Thermogravimetric (TG) experiments were carried out to assess the thermal degradation of treated olive cake by pyrolysis, gasification, and combustion processes. TG analysis were performed using a thermobalance Perkin Elmer model STA 6000. The results, presented as TG and DTG (derivative thermogravimetric) curves, were acquired by heating 30-50 mg of dry treated olive cake sample from room

temperature to 1073 K at a constant heating rate of 15 K/min. For pyrolysis analyses, a high-purity nitrogen gas flow of 20 mL/min was used as a carries gas. For gasification analyses, nitrogen and oxygen mixtures were used in proportions from 2 % oxygen to 18 % with a difference of 2 % in each experiment, for combustion analyses synthetic air (80 % nitrogen and 20 % oxygen) was provided at 20 mL/min flow rate.

2.5.1. Pyrolysis model formulation

Cellulose, hemicellulose and lignin are the three major components of olive cake and each fraction has its unique kinetic characteristics and thermal behaviours during pyrolysis, gasification and combustion (Wang et al., 2017). Therefore, the kinetic behaviour of olive cake pyrolysis and combustion analyses is related to olive cake chemical composition. For the development of kinetic model, it is assumed that each fraction undergoes independent degradation reactions. Each constituent of olive cake (S_i) reacts to form a carbonaceous solid residue (R_i), composed of char and ash, and volatiles (V_i) as follows in Reaction 1:



Subscript i refers to each fraction, where $i = 1$ for hemicellulose, $i = 2$ for cellulose and $i = 3$ for lignin. r_i refers to the yield coefficient of carbonaceous solid and consequently, $(1 - r_i)$ is referred to the yield coefficient of volatiles.

The kinetic reaction of each fraction is defined as a n^{th} order kinetic equation, expressed by the degree of conversion α (Equation 1).

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i(1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (\text{Equation 1})$$

Kinetic constant is independent of chemical composition and follows the Arrhenius equation. Equation 2 can be expressed as:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = K_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (\text{Equation 2})$$

Finally, total volatile fraction (v_{total}) and total solid fraction (w_{calc}) are defined in Equations 3 and 4, where w_{calc} refers to both carbonaceous solid generated and solid fraction that remained after reaction.

$$v_{total} = \sum_{i=1}^3((1 - r_i) \cdot \alpha_i) \quad (\text{Equation 3})$$

$$w_{calc} = 1 - v_{total} \quad (\text{Equation 4})$$

Kinetic variables were estimated using Solver function available in Microsoft Excel. The parameters optimization was carried out by minimizing an objective function. Objective equation considers the differences between experimental and estimated values of total solid fractions and degradation rates, as follow in Equation 5:

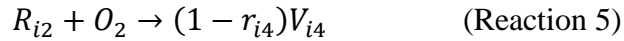
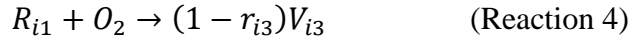
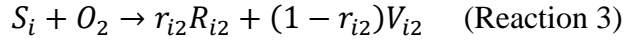
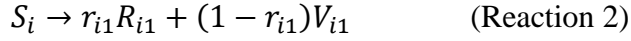
$$FO = \sum(w_{exp} - w_{calc})^2 + \sum\left(\frac{dw_{exp}}{dt} - \frac{dw_{calc}}{dt}\right)^2 \quad (\text{Equation 5})$$

Kinetic parameters of pyrolysis of native olive cake reported by (Quesada et al., 2018) were used as initial values in the optimization process.

2.5.2. Gasification and combustion model formulation

The same assumptions made in pyrolysis model formulation are accepted for the gasification model and combustion model. Now, the

presence of oxygen introduces new degradation reactions, and it is necessary to include the oxygen reactions in the proposed model (Reactions 2-5):



Reaction 2 is the same as the degradation reaction of pyrolysis. Oxygen presence generates competitive reactions with respect the solid fraction and the carbonaceous solid. The kinetic equation is now written as follow in Equations 6 - 9:

$$\frac{d\alpha_{i1}}{dt} = k_{i1}(1 - \alpha_{i1} - \alpha_{i2})^{n_{i1}} \quad (\text{Equation 6})$$

$$\frac{d\alpha_{i2}}{dt} = k_{i2}(1 - \alpha_{i1} - \alpha_{i2})^{n_{i2}} \quad (\text{Equation 7})$$

$$\frac{d\alpha_{i3}}{dt} = k_{i3}(1 - \alpha_{i1} - \alpha_{i3})^{n_{i3}} \quad (\text{Equation 8})$$

$$\frac{d\alpha_{i4}}{dt} = k_{i4}(1 - \alpha_{i2} - \alpha_{i4})^{n_{i4}} \quad (\text{Equation 9})$$

It is necessary to take into account the effect of oxygen partial pressure in the kinetic law, so the kinetic constant of gasification and combustion reactions is expressed as Equation 10:

$$k_i = K_i \cdot P_{O_2}^{b_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (\text{Equation 10})$$

P_{O_2} is the oxygen partial pressure and it has values of 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, and 0.18 atm for gasification analyses and 0,2 atm for combustion analysis, b_i represents the oxygen reaction order.

Finally, the relationship between total volatile fraction and total solid fraction is given by the following equations (Equations 11 and 12):

$$v_{total} = \sum_{i=1}^3 ((1 - r_{i1}) \cdot \alpha_{i1} + (1 - r_{i2}) \cdot \alpha_{i2} + (1 - r_{i3}) \cdot \alpha_{i3} + (1 - r_{i4}) \cdot \alpha_{i4})$$

(Equation 11)

$$w_{calc} = 1 - v_{total} \quad \text{(Equation 12)}$$

In the same way as in the pyrolysis model formulation, gasification and combustion kinetic parameters were estimated minimizing an objective function by Solver of Microsoft Excel as shown in Equation 13:

$$FO = \sum (w_{exp} - w_{calc})^2 + \sum \left(\frac{dw_{exp}}{dt} - \frac{dw_{calc}}{dt} \right)^2 \quad \text{(Equation 13)}$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Hydrothermal Treatment

Table 1 shows the values of the operational variables of the hydrothermal treatment (HHT) and the results of the mass yields for each one of the 3 experimental tests carried out. The highest mass yield reached 87.6% and occurred for HHT of 140 °C. The increase in temperature resulted in an increase in mass yield. This behaviour suggests that when the solubilization temperature is high the solubilization of compounds is low in the liquid phase and the mass of

the resulting solid increases. This is due to the fact that most of the compounds were dissolved, leaving few soluble compounds because is a sequential treatment and the HHT causes the compounds to break down and continue to solubilize at higher temperatures. The solubilized compounds are mainly sugars from the extraction of hemicellulosic fractions by autohydrolysis (Ruiz et al., 2013). The mass yields of olive cake are in the range reported for other thermally treated lignocellulosic residues (Yan et al., 2009), (Feria et al., 2011), (Pérez et al., 2018).

Table 1. Operational variables of the hydrothermal treatment, yield and chemical characterization of treated olive cake.

T °C	Yield %	Hemicellulose %	Cellulose %	Lignin %
30	83.2	32.3	28.5	39.2
70	86.2	18.2	17.5	64.3
140	87.6	7.2	14.4	78.4

3.2. Chemical characterization

Table 1 shows the chemical characterization of treated olive cake by QAH. Xylose content, representing hemicellulose fraction, substantially decreased for HHT at high temperatures. These results confirm the ability of HTT on removing hemicellulose fraction of olive cake by its solubilization if the liquid phase. The lowest xylose content in the solid was 7.2% for HTT 140 °C, showing that HTT at these conditions is able to remove hemicelluloses almost entirely. Glucose contents, representing cellulose fraction, decreased at higher temperatures reaching 28.5 % and 14.4% for HTT 30 °C and HTT 140

°C respectively. Lignin contents increased at higher temperatures reaching 39.2 % and 78.4 % for HTT 30 °C and HTT 140 °C respectively, because the extraction of hemicelluloses and cellulose during HTT leads to a raise of these fractions in the resulting solid.

The cellulose and lignin contents prove that HTT under the studied conditions did not achieve their all depolymerisation because the high lignin content of olive cake, with a highly dense structure is very resistant to degradation and obstruct the accessibility and hydrolysis of cellulose as well (Michelin et al. al., 2017).

High content of lignin is desirable to convert the biomass into a high-performance fuel for industrial application. Some authors have reported that pyrolysis of biomass with high lignin content leads to better bio-char yields (Yang et al., 2006). The addition of a HTT and the resulting increased in the percentage of lignin are expected to improve overall thermal conversion of olive cake. It is concluded that great hemicellulose removal and high lignin content is achieved with the HTT at 140 °C.

3.3. Olive cake treated at 30 °C.

3.3.1 Pyrolysis behaviour

Thermal degradation of olive cake hydrothermally treated at 30 °C in an inert atmosphere of nitrogen was investigated by thermogravimetric analysis. Figure 1 shows mass loss (thermogravimetric, TG) curves and mass loss rate (differential thermogravimetric, DTG) curves versus temperature. TG and DTG curves start at 415 K because at lower temperatures the mass loss is

mainly attributed to moisture release. Pyrolysis reaction proceeds in two stages. The initial stage is related to residue volatilization and is marked by an instantaneous mass loss due to hemicellulose and cellulose degradation (Jeguirim et al., 2014). In the next stage the char formation takes place. During this stage mass loss decreased due to the decomposition of lignin, the component with higher thermal stability (Yao and Ma, 2018).

The curves show the typical thermal degradation profile for biomass residues with the three demarked mass loss steps. First mass loss step in TG curves, at 415-620 K, corresponds to hemicellulose degradation because it is the component with the least thermal stability due to its low degree of polymerization (Chen et al., 2015). The second step, around 620-680 K is related to degradation of cellulose, with a more stable and crystalline structure. Finally, the third stage represents lignin degradation. Total lignin degradation took place at temperatures above 1073 K although it decomposes over all temperature range due to the spread thermal stability of its functional groups (Huang et al., 2016).

In DTG curve, hemicellulose decomposition formed the first shoulder peak, followed by a second peak with the maximum mass loss rate caused by cellulose degradation. Although lignin decomposes over the whole temperature range, it showed a peak after cellulose due to the degradation of functional groups at this temperature (700-720 K). Pyrolysis degradation of the three major components of different biomasses has already been investigated and authors reported similar degradation temperatures to those observed in this work (Mishra et al., 2015), (Pérez et al., 2018b).

Although the pyrolysis pattern did not change, it could be observed (Figure 1) that the different operating conditions during the HTT process led to significant changes in the thermal degradation behavior of the residue with respect to the original solid reported by Quesada et al 2018 due to the modification of the chemical composition.

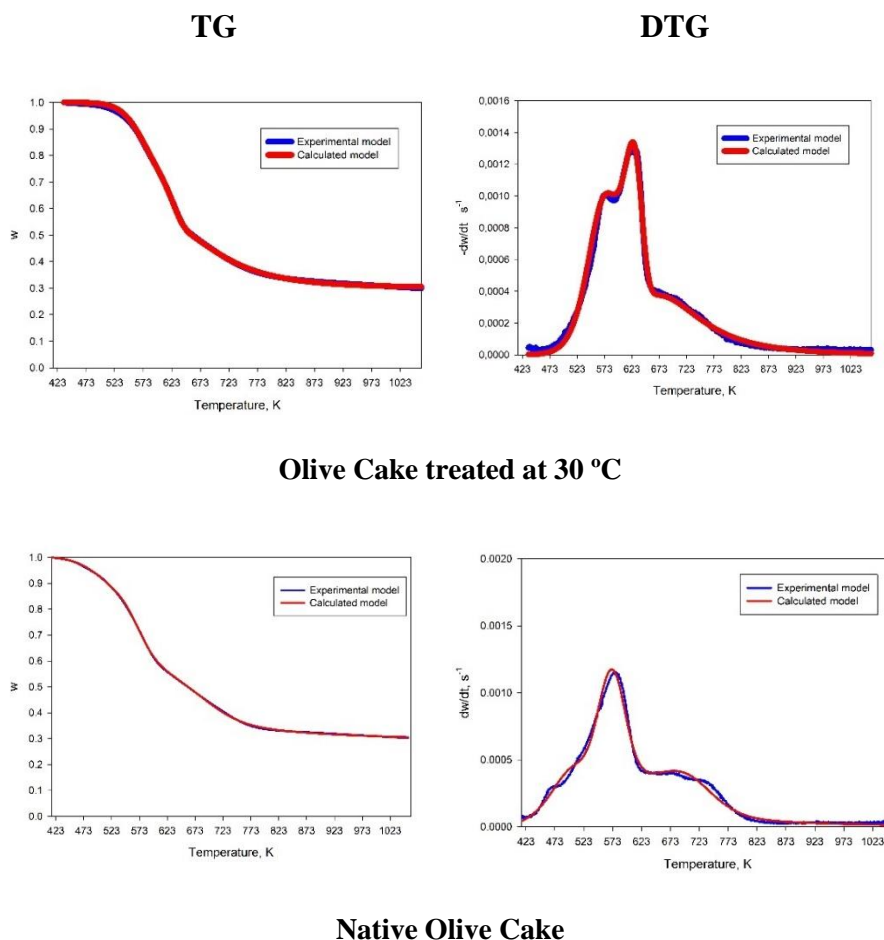


Figure 1: Mass loss curves (TG) and mass loss rate curves (DTG) versus temperature of olive cake treated at 30 °C and native olive cake.

The original solid was fitted to a 4-component degradation model, having to include a fraction of water-soluble compounds. The

treatment temperature at 30°C demonstrated the ability to dissolve all soluble compounds and to fit to a pyrolysis model of three components hemicellulose, cellulose and lignin. This model also differs in the free of extract olive cake which is more similar to the olive cake treated at 70 °C, as shown below.

Olive cake kinetic parameters were determined to better explain the influence of HTT at 30 °C on pyrolysis behavior. Olive cake was formed by three major fractions (hemicellulose, cellulose and lignin) to calculate these kinetic parameters. Each fraction is assumed to be independent and follow its own degradation pathway. Table 2 shows the kinetic parameters obtained in pyrolysis model of olive cake treated at 30°C by using a sequential optimization process in Excel.

3.3.2 Gasification behaviour

It was carried out 9 gasification experiments in a thermogravimetric study with olive cake treated at 30 °C. The first experiment was carried out with an oxygen concentration of 2% and this concentration was increased by 2% in each experiment until reaching 18 %. Figure 2 shows the behaviour of the negative of the derivative of mass loss with respect to time to the pyrolysis experiment, the gasification experiments with oxygen concentration from 2 % to 18 % and combustion.

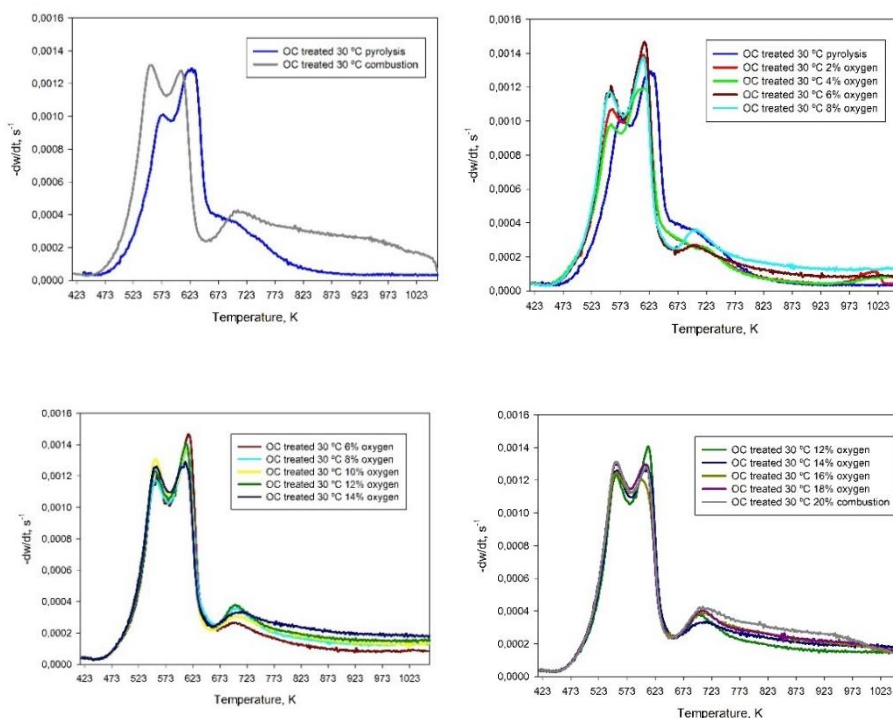


Figure 2. Negative of the derivative of mass loss with respect to time to the pyrolysis experiment and the gasification experiments with oxygen concentration from 2% to 20%.

The first change to DTG curve to olive cake submitted to HTT at 30 °C in the gasification was the hemicellulose degradation peak that occurred at lower temperatures, and it was more pronounced as the temperature increased. Only with an oxygen concentration of 2% the behaviour of hemicellulose degradation was more like the gasification with an oxygen concentration of 18 % than the pyrolysis.

The second peak corresponded to cellulose, which changed considerably when introducing 2 % oxygen. The maximum peak of

cellulose in gasification experiments appeared before than in the pyrolysis and in this case was similar to all concentration ranges of oxygen. Nevertheless, this maximum had the tendency to decrease when the oxygen concentration increased.

On the other hand, lignin was gradually degraded in all temperatures range of pyrolysis experiment. However, when introducing an oxygen concentration of 2 % with the gasification experiment it was carried out a spontaneous combustion between temperatures of 975-1050 K. This spontaneous combustion increased when the oxygen concentration increased to reaching a maximum around 700 K. From this temperature a slower spontaneous combustion began to the gasification experiment with an oxygen concentration of 18 %. As shown below, these results coincide with the solid combustion in an atmosphere of 80 % on nitrogen and 20 % of oxygen.

As it was reported by other authors, hemicellulose and cellulose in presence of oxygen accelerated their decomposition and the peak of maximum degradation corresponded to lower temperatures than in the pyrolysis process (Conesa and Domene, 2011; Quesada et al 2018).

So far, similar results have been found for heat-treated biomasses in previous literature by (Zheng et al., 2015) and (Zheng et al., 2016).

Olive cake kinetic parameters were determined to explain the influence of HTT at 30°C on gasification behaviour. Olive cake was considered to be formed by three major fractions to calculate these kinetic parameters. Each fraction is assumed to be independent and follow its own degradation pathway. Table 3 presents the kinetic parameters obtained in gasification model of olive cake treated at 30°C

that were calculated by means of a sequential optimization process using Excel.

3.3.3 Combustion behaviour

In the case of the spontaneous combustion of olive cake treated at 30 °C it was verified that was like the gasification model with an oxygen concentration of 18 %. However, it was very different to the combustion model of native olive cake previously reported by Quesada et al. 2018. Figure 2 shows the derivative of mass loss with respect to time to the gasification studies with an oxygen concentration of 2 -18 % and 20 % which correspond to combustion.

As aforementioned, the combustion curve practically coincided with the hemicellulose and cellulose maximum peaks obtained in gasification experiment with an oxygen concentration of 18 %. It should be highlighted a gradual change from 2 % to 20 % in these peaks. However, in the case of lignin exists a small difference due to the spontaneous combustion reactions.

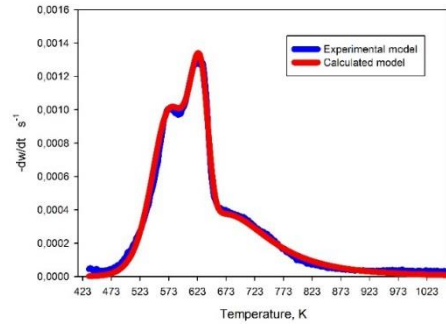
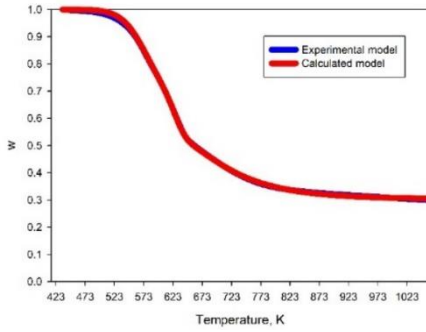
Several authors have shown that hemicellulose and cellulose do not undergo spontaneous combustion in the model of thermal degradation in the presence of oxygen, but lignin does undergo this degradation phenomena. Table 6 show all kinetic parameters obtained in the fitting that was explained in Materials and Methods section.

Figure 3 shows all the fittings made for the kinetic studies of degradation, pyrolysis, gasification and combustion for the olive cake treated with water at 30 °C.

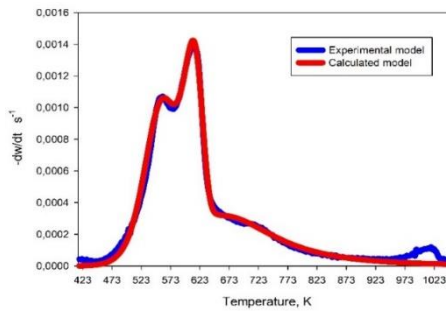
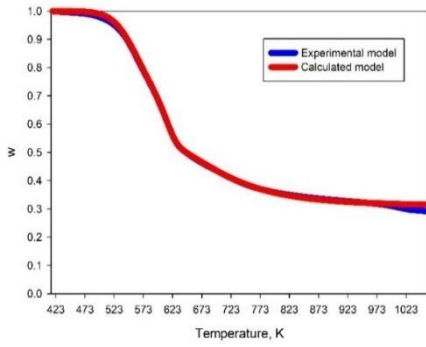
TG

DTG

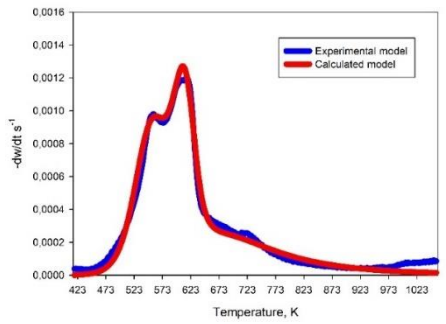
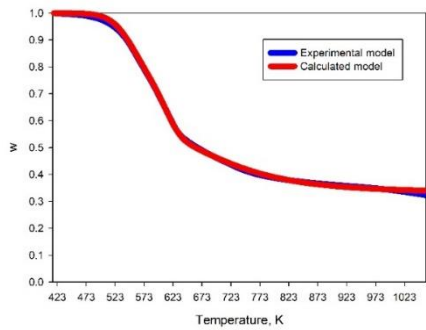
Pyrolysis



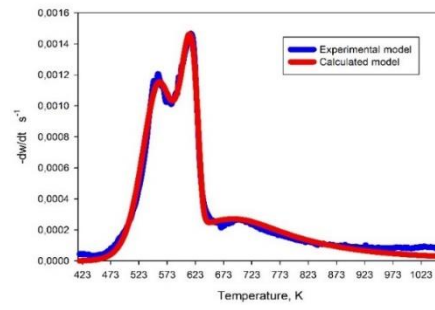
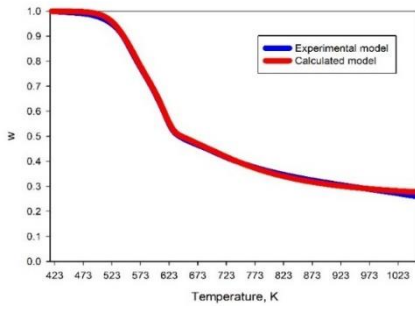
2% oxygen



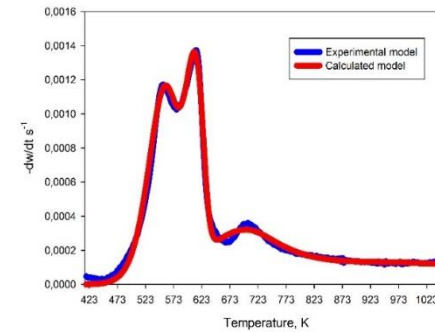
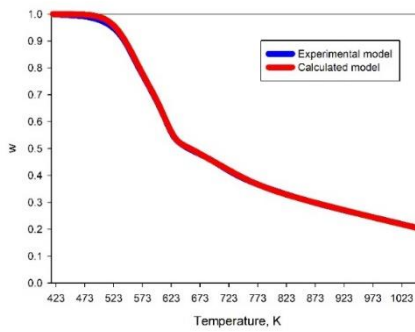
4% oxygen



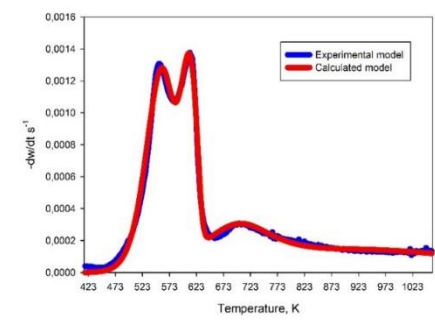
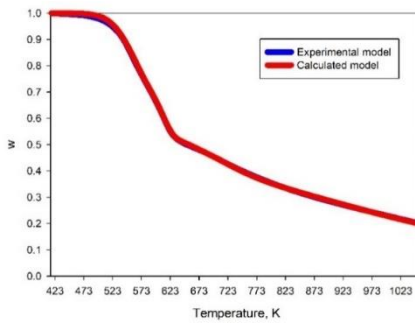
6% oxygen



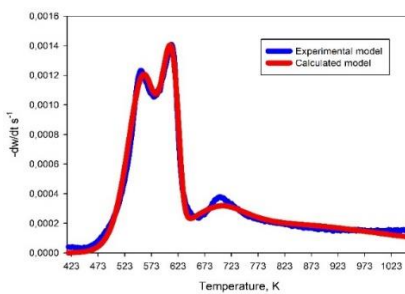
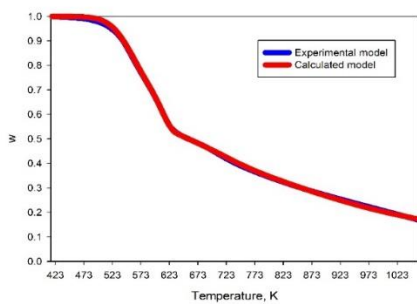
8% oxygen



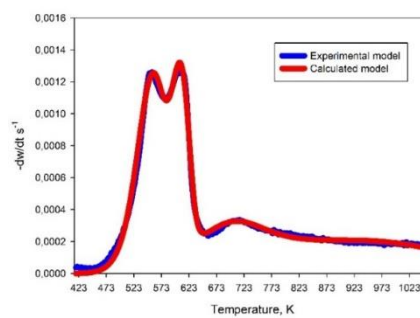
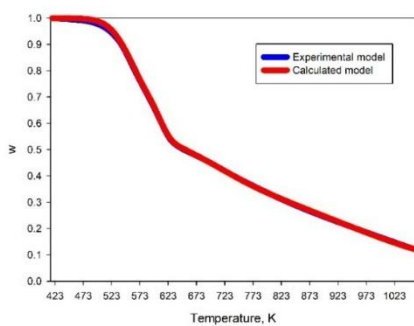
10% oxygen



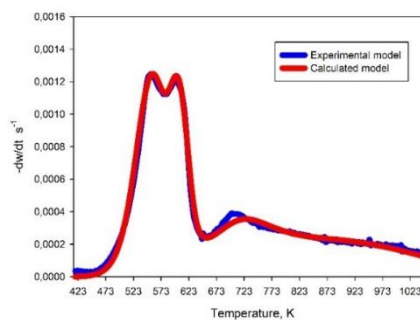
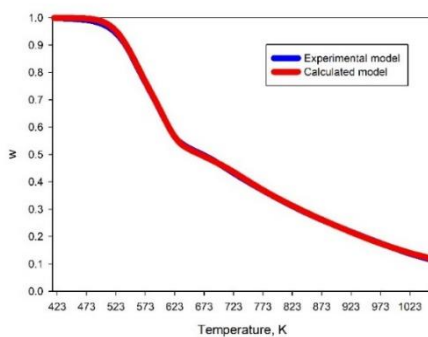
12% oxygen



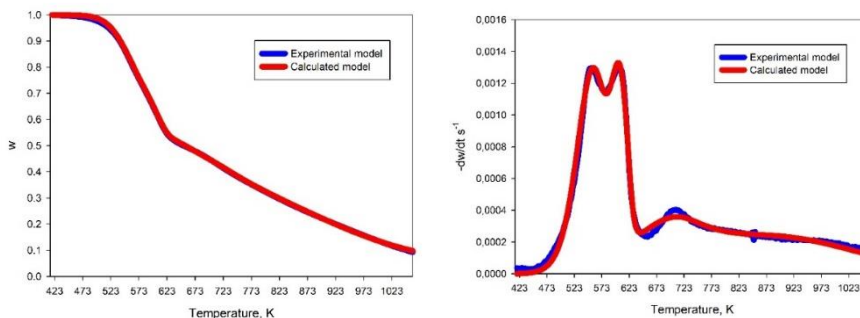
14% oxygen



16% oxygen



18% oxygen



20% oxygen

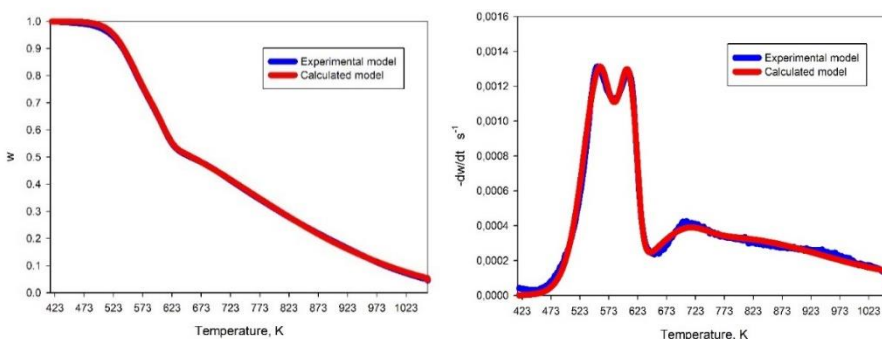


Figure 3: Fittings of pyrolysis, gasification and combustion for the olive cake treated at 30 °C.

3.4. Olive cake treated at 70 °C.

3.4.1 Pyrolysis behaviour

Thermal degradation of olive cake hydrothermally treated at 70 °C in an inert atmosphere of nitrogen was investigated by thermogravimetric analysis. Figure 4 shows mass loss (thermogravimetric, TG) curves and mass loss rate (differential thermogravimetric, DTG) curves versus temperature. TG and DTG curves start at 415 K because at lower temperatures the mass loss is

mainly attributed to moisture release, the same as for olive cake treated at 30°C. Pyrolysis reaction proceeds in two stages, as explained in the pyrolysis behaviour of the olive cake treated at 30°C. Figure 4 shows that the pyrolysis behaviour of olive cake treated at 70 °C was very similar to olive cake treated at 30°C, the biggest difference appeared in the composition change of the olive cake.

The curves show the typical thermal degradation profile for biomass residues with the three demarked mass loss steps. First mass loss step in TG curves, at 415-590 K, corresponds to hemicellulose degradation. The second step, around 590-640 K corresponded to cellulose degradation. Finally, the third step represents lignin degradation. Total lignin degradation occurred at temperatures above 1060 K. Although it decomposes over all temperature range as explained above.

In the DTG curve, the behaviour was the same as in olive cake treated at 30°C, the first peak corresponded to hemicellulose degradation and it was followed by a second peak with the maximum mass loss rate caused by cellulose degradation. Lignin decomposes over the whole temperature range.

Pyrolysis degradation of the three major components of different biomasses already been investigated and authors reported similar degradation temperatures to those observed in this work (Mishra et al., 2015), (Pérez et al., 2018b).

Figures 1 and 4 show that different operating conditions during HTT process caused significant changes in waste thermal degradation

behaviour with respect to the solid washed at 30°C due to the change in chemical composition, although the pyrolysis pattern did not change.

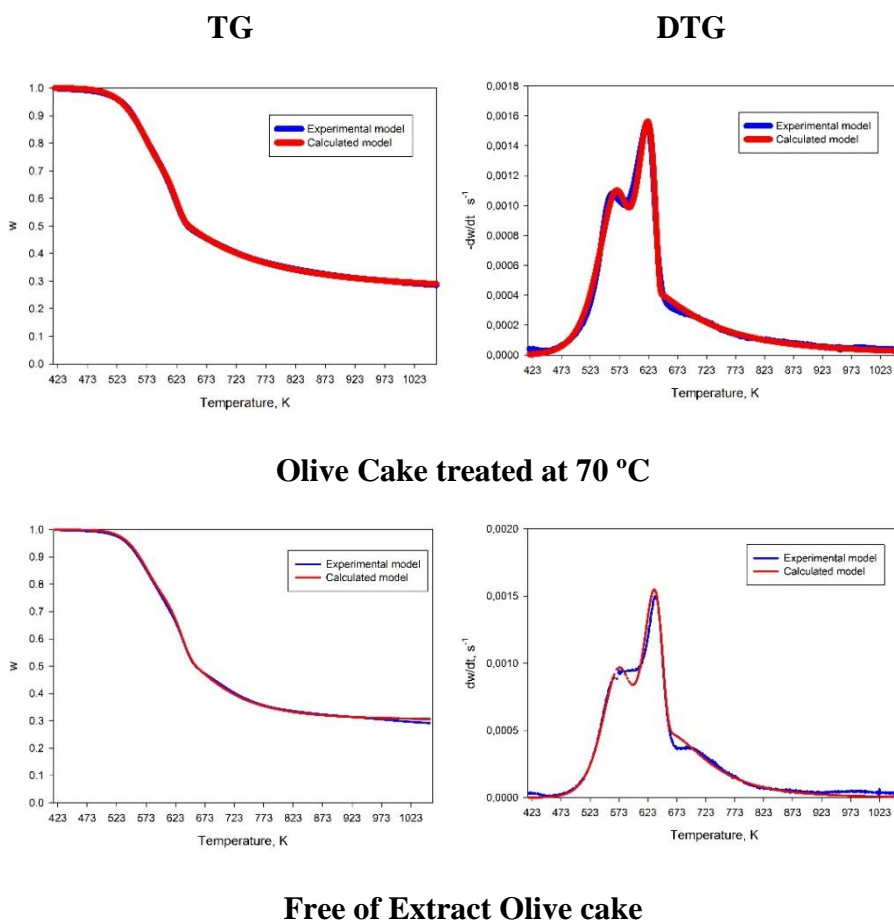


Figure 4: TG and DTG curves from olive cake treated at 70 °C and free of extract olive cake.

The pyrolysis behaviour of olive cake treated at 70°C is similar to the pyrolysis of free of extract olive cake described by Quesada et. al 2018 as shown in Figure 4. The maximum degradation of each component occurred at the same temperatures. The only differences

appeared at the end of the cellulose degradation, where the maximum lignin degradation was achieved.

Olive cake kinetic parameters were determined to explain the influence of HTT at 70°C on pyrolysis behaviour. For this reason, olive cake was considered to be formed by three major fractions, as aforementioned to the olive cake treated at 30°C, to calculate the kinetic parameters. Table 2 presents the kinetic parameters obtained in pyrolysis model of olive cake treated at 70°C that were calculated using a sequential optimization process in Excel.

3.4.2 Gasification behaviour

As well as olive cake treated at 30°C, it was carried out 9 gasification experiments with olive cake treated at 70°C in a thermogravimetric study. The first one was done with an oxygen concentration of 2%. In the rest of experiments the oxygen concentration was increased by 2% until reaching 18%. Figure 5 shows the behaviour of the negative of the derivative of mass loss with respect to time to the pyrolysis experiment and the gasification experiments with oxygen concentration from 2% to 18% by the olive cake treated at 70°C.

It should be highlighted that in DTG curve from gasification experiment with an oxygen concentration of 2% by olive cake treated at 30°C, there was a change that is not observed in DTG curve from olive cake treated at 70°C. The hemicellulose maximum peak was at the same degradation temperature than in the pyrolysis. However, this became more pronounced as the oxygen concentration increased. Moreover, Figure 5 shows that the degradation behaviour by hemicellulose with an oxygen concentration of 2% was intermediate to the pyrolysis behaviour

and to gasification with an 18 % of oxygen. There is an anomaly in the gasification with 8% oxygen, the graph indicates a different pattern to the rest of the curves in the studied range. It may be due to the fact that the starting material had some impurity in one of the tests.

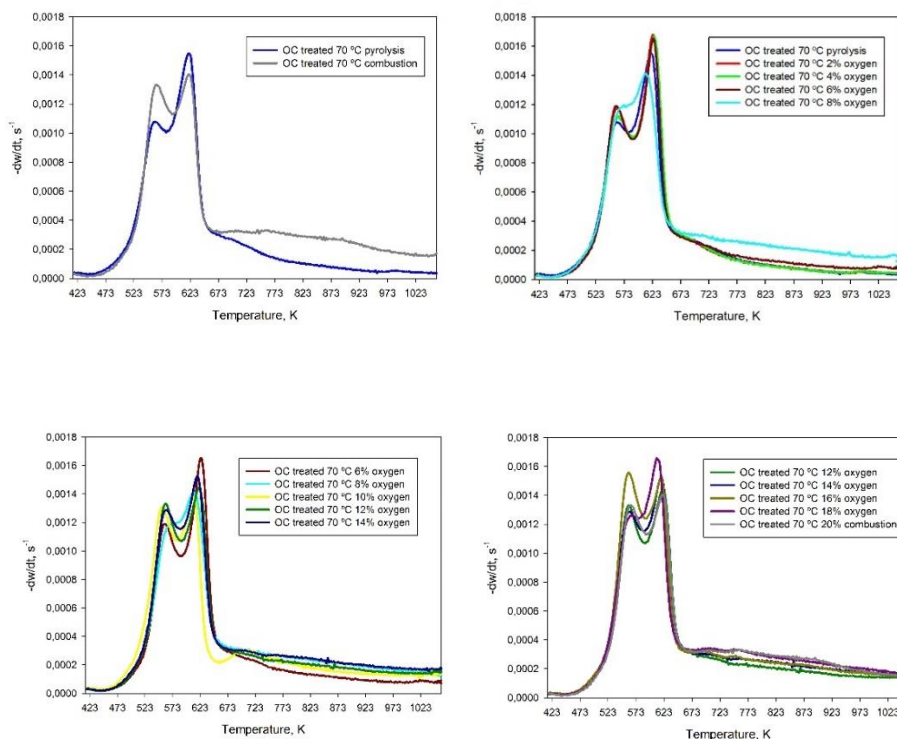


Figure 5: Negative of the derivative of mass loss with respect to time to the pyrolysis experiment and the gasification experiments with oxygen concentration OC from 2 % to 18% and combustion (20%) of the olive cake treated at 70 °C.

On the other hand, the second peak corresponding to cellulose did not change significantly either when introducing 2% of oxygen. The maximum peak appeared only 12 K before when introducing 18 % of

oxygen. Therefore, the effect of oxygen was not meaningful for the fraction of cellulose degradation.

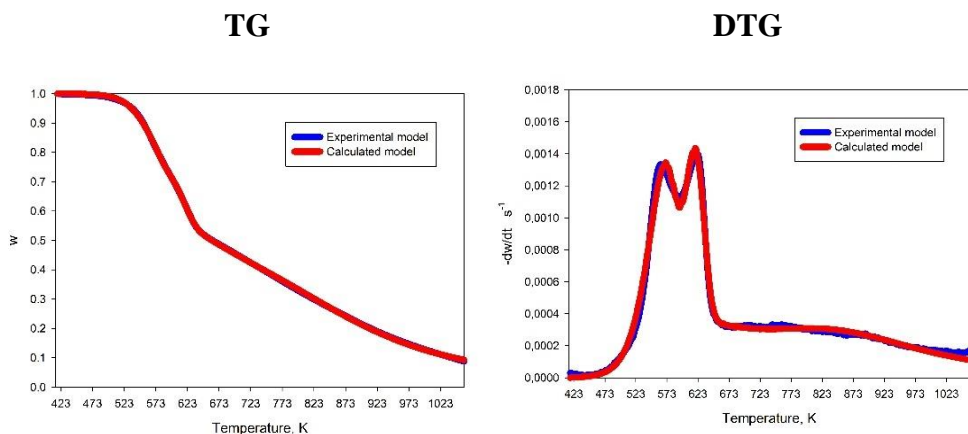
Regard to lignin, it was gradually degraded in practically all ranges of temperature in pyrolysis. However, it did not produce any appreciable different in the gasification experiment with a concentration of 2 % in all range of temperature from 661 K to the end. This behaviour did not occur in the solid treated at 30°C degradation where the lignin underwent spontaneous combustion between 975-1050 K. On the other hand, the behaviour of the gasification experiment with an oxygen concentration of 18% was totally similar to the solid combustion in an atmosphere with an oxygen concentration of 20% and nitrogen concentration of 80%.

Olive cake was considered to be formed by three major fractions (hemicellulose, cellulose and lignin) for the kinetic parameters calculation. The parameters, presented in Table 4, were calculated by means of a sequential optimization process using Excel.

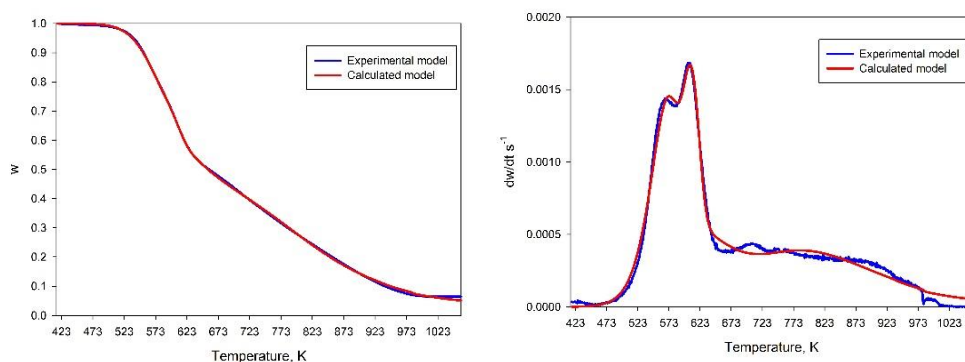
3.4.3 Combustion behaviour

The combustion of the olive cake treated at 70°C was like the gasification model with an oxygen concentration of 18 % as aforementioned. However, it was very different to the combustion model of free of extract olive cake reported previously by Quesada et al., 2018 (Figure 6). Figure 5 shows the negative of the derivative of mass loss with respect to time to the gasification experiments with an oxygen concentration of 2-18% and 20% which corresponded to the combustion.

It should be highlighted in Figure 5 that DTG curves were identical until reaching hemicellulose maximum degradation. This peak increased as the oxygen concentration increased.



Olive Cake treated at 70 °C



Free of Extract Olive Cake

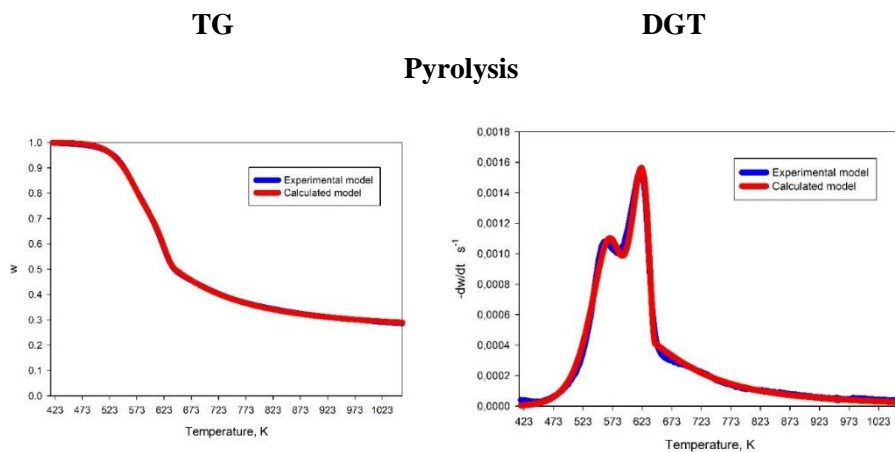
Figure 6. TG and DTG from the combustion model of olive cake treated at 70°C and free of extract olive cake.

The second peak corresponded to cellulose maximum degradation and it should be noted that between the temperatures of both peaks (565-624 K) was where behaviour of the curves was more different. This was due to the fact that the cellulose degradation

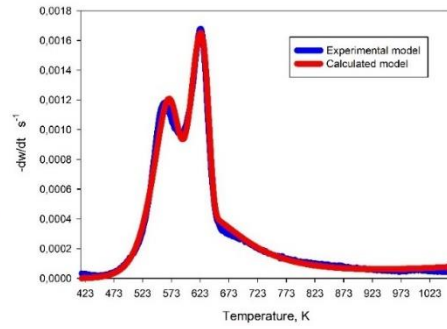
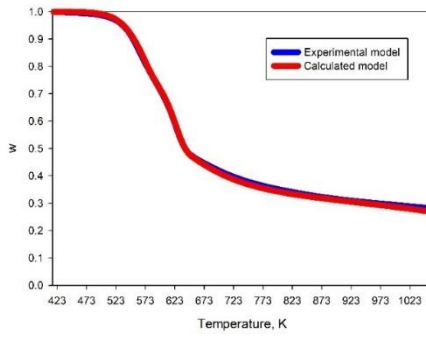
behaviour was opposite to the hemicellulose behaviour aforementioned. Because of the high of this peak decreased when the oxygen concentration increased. From this point, the curves converge until the temperature of 660 K, temperature where lignin degradation begins and continues to the end of the curve. The lignin degradation behaviour of the combustion curve was identical to the gasification curve with an oxygen concentration of 18%.

The kinetic model shows that both hemicellulose and cellulose only experimented a thermal degradation in presence of oxygen. However, lignin experimented spontaneous combustion and thermal degradation in presence of oxygen. Table 6 shows all the kinetic parameters obtained in the fittings that was explained in materials and methods section.

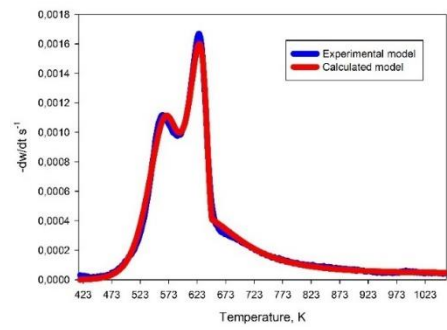
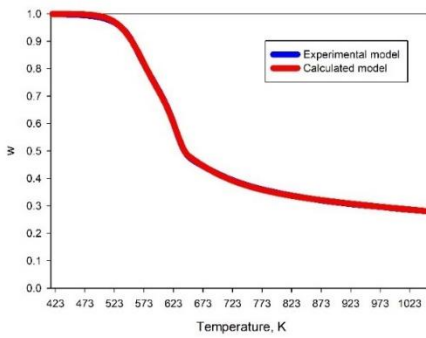
Figure 7 shows all the fittings made for the kinetic studies of degradation, pyrolysis, gasification and combustion for the olive cake treated with water at 70 °C.



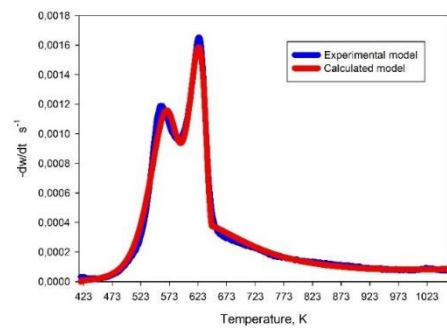
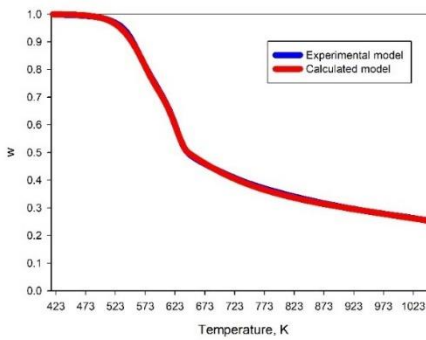
2% oxygen



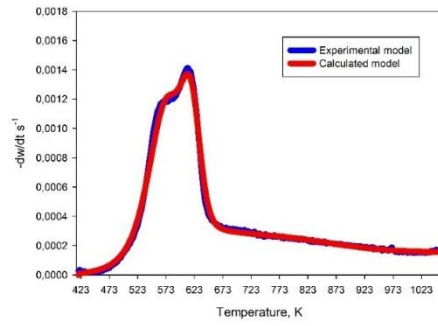
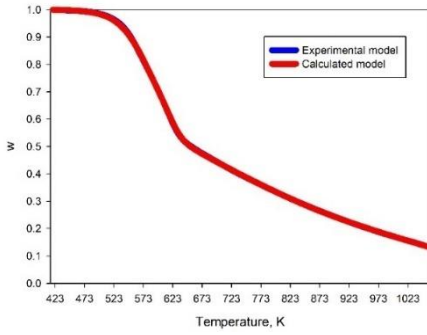
4% oxygen



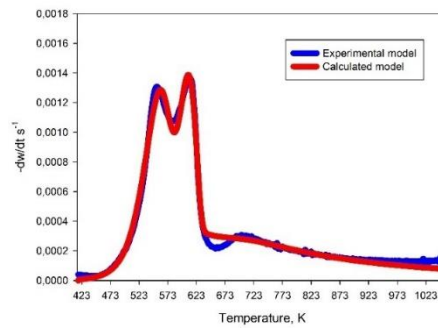
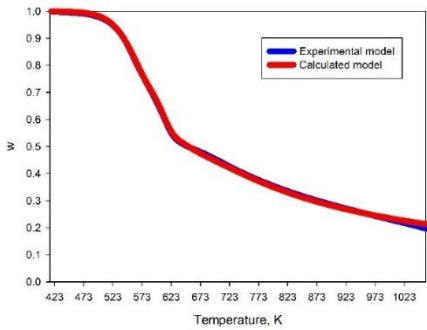
6% oxygen



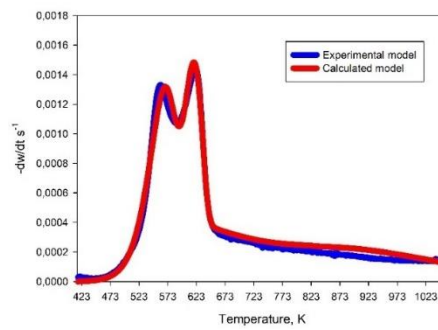
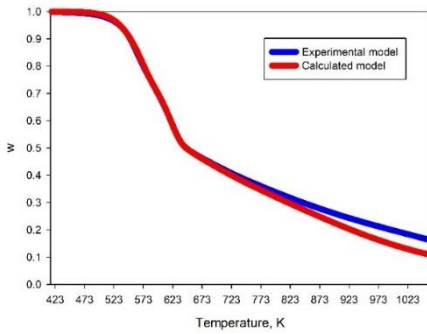
8% oxygen



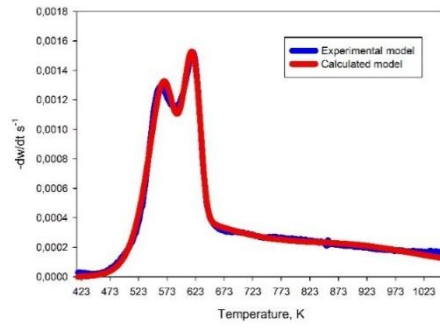
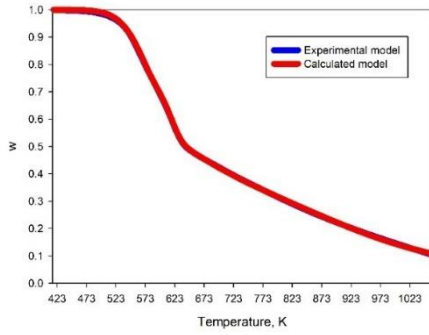
10% oxygen



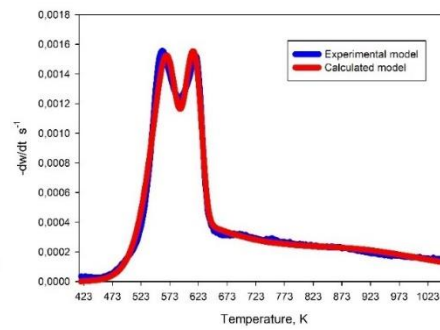
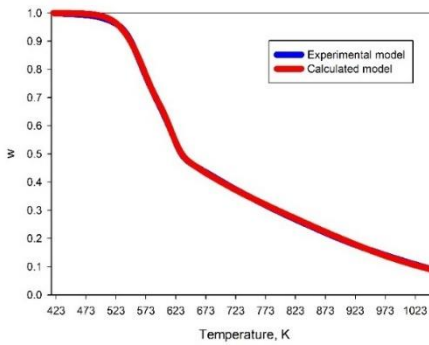
12% oxygen



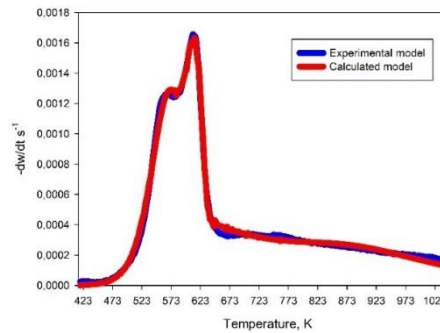
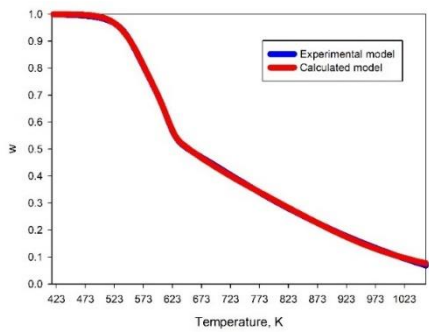
14% oxygen



16% oxygen



18% oxygen



20% oxygen

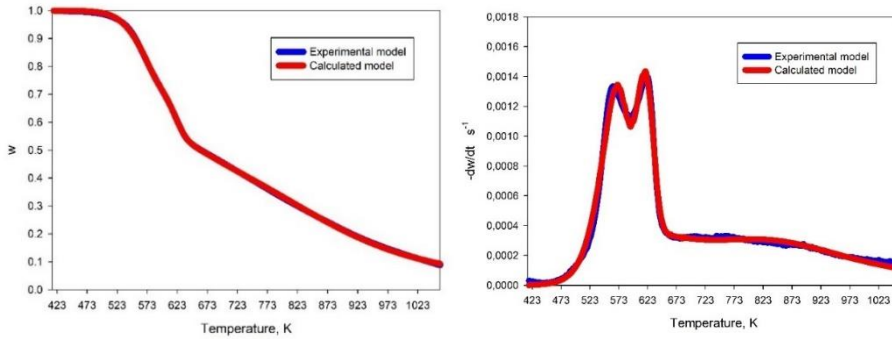


Figure 7. Fittings of pyrolysis, gasification and combustion for the olive cake treated at 70 °C.

3.5. Olive cake treated at 140 °C.

3.5.1 Pyrolysis behaviour

The effects of temperature and time in value-added products extractions of olive cake were studied by an autohydrolysis process in previous studies. The results of these studies showed that the best extraction of these compounds occurred to the experiment at the conditions of 140 °C and 1h (Galvez-Pérez et al 2019, Galvez-Pérez et al 2022). Therefore, in present study it was carried out a thermogravimetric study of the thermal degradation in an inert nitrogen atmosphere of olive cake treated at 140 °C by an autohydrolysis. Figure 8 shows the thermogravimetric differential of mass loss curves (DTG) versus temperature. The TG and DTG curves begin at 415 K because at lower temperatures the weight loss is mainly attributed to the release of moisture, the same as for both previous cases. The pyrolysis reaction proceeds in two stages as aforementioned to the pyrolysis behaviour of

olive caked treated at 30 and 70°C, but some differences appeared in this case. In the first one occurs the hemicellulose and cellulose degradations. Figure 8 shows that the peak correspond to cellulose was more pronounced than hemicellulose peak, in this case. This is due to the fact that olive cake treated at 140 °C has very little amount of hemicellulose.

The curves show the typical profile of thermal degradation of the biomass wastes with the three steps of mass loss marked. In this case, the first step in TG curves, which corresponds to hemicellulose, occurred at 415 - 590 K. Therefore, this mass loss occurred at lower temperature than olive cake treated at 30 °C and at same temperature than olive cake treated at 70 °C. This indicates that the hemicellulose fraction that did not dissolve does not need more temperature for its degradation. The second steps, around 590 - 650 K, corresponds to cellulose degradation with a more stable and crystalline structure.

Finally, the third step represents lignin degradation. The total degradation of lignin takes place at higher temperatures than 1073 K. Although, it decomposes in all temperature ranges due to the extended thermal stability of its functional groups (Huang et al., 2016).

The pyrolysis degradation of three main components of different biomasses was investigated by other authors and they obtained similar degradation temperatures as in this work. Nevertheless, it should be highlighted that there is no information on solid pyrolysis studies after an extraction treatment at 140°C (Chen et al., 2015) (Mishra et al., 2015), (Pérez et al., 2018).

Although the pyrolysis pattern did not change, it could be observed (Figure 8) that the different operating conditions during the

HTT process caused significant changes in the thermal degradation behaviour of the residue with respect to the solids treated at 30, 70 and 140°C.

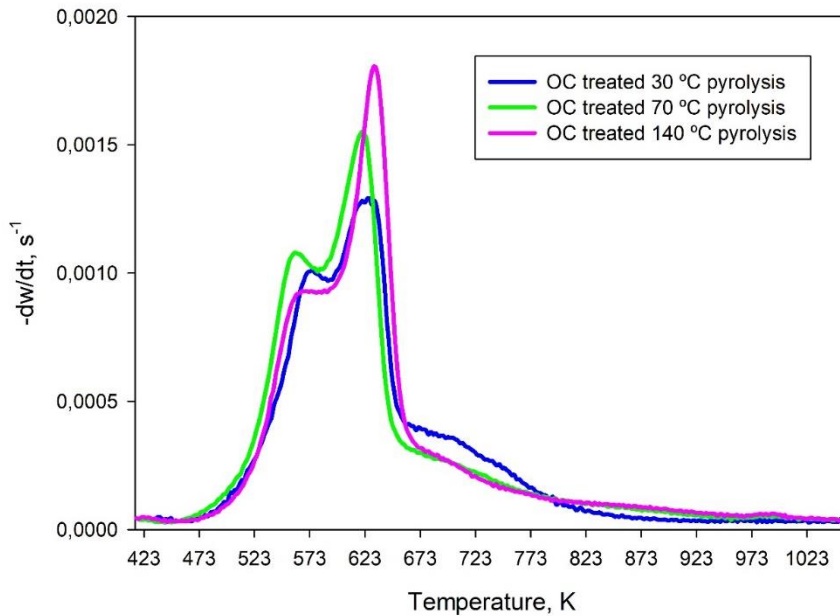


Figure 8. Comparison of the DTG curves of the pyrolysis from olive cake treated at 30, 70 and 140°C.

The cellulose degradation to the solid treated at 140°C caused a much higher intensity peak at higher temperatures than for the previous solids treated at 30 and 70 °C.

Regarding lignin, the curves of the derivative of mass loss with temperature show that his behaviour was identical to the olive cake treated at 70 °C.

Kinetic parameters were determined to better explain the influence of HTT on the pyrolysis behaviour from olive cake treated at

140°C. The olive cake was considered formed by three majority fractions to calculate the kinetic parameters. Each of these fractions is supposed to be independent and follow its own path of degradation, as aforementioned to olive cake treated at 30 and 70°C. Table 2 shows the kinetic parameters obtained by the model explain in subsections 2.5. These parameters were calculated by an optimization sequential process using the software Excel.

The kinetic parameters obtained with the model used present similar values to those obtained by other authors for each of the three components. It should be noted that hemicellulose did not leave residues for solids treated at 70 and 140°C, while cellulose did not leave residues for solid treated at 140°C. The lignin left a char of 30% of the initial mass for the case of the treatment at 70 and 140 °C, while the residue of the treatment at 30 °C is lower. This is due to the fact that the lignin remaining in the solid is more thermally stable as the wash temperature increases (Pérez et al., 2018b; (Quesada et al., 2018b) Quesada et al., 2018 a).

Table 2. Kinetic parameters of pyrolysis from olive cake treated at 30, 70 and 140°C.

<i>Olive cake treated at 30°C</i>						
<i>Fraction</i>	Kinetic Parameters					Correlation factor
		k, s⁻¹	E, J/mol	n	r	R² (TG)
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,470E+08	1,162E+05	1,598	0,212	0,9999
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,259E+14	1,990E+05	1,160	0,416	R² (DTG)
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,564E+04	8,443E+04	2,623	0,288	0,9956
<i>Olive cake treated at 70°C</i>						
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,194E+05	1,108	0,006	R² (TG) 0,9999
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,965E+05	0,873	0,159	R² (DTG)
<i>Lignin</i>	α_{31}	6,370E+03	7,046E+04	4,146	0,327	0,9951
<i>Olive cake treated at 140°C</i>						
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,394E+08	1,148E+05	1,004	0,000	R² (TG) 0,9996
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,241E+14	2,010E+05	0,810	0,000	R² (DTG)
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,825E+04	7,534E+04	3,748	0,331	0,9943

3.5.2 Gasification behaviour

It was carried out nine gasification experiments of olive cake treated at 140 °C as was done with the olive cake treated at 30 and 70 °C.

Figure 9 shows the behaviour of the negative of the derivative of the mass loss with time to the experiments of pyrolysis and gasification with an oxygen concentration of 2-18% and 20%.

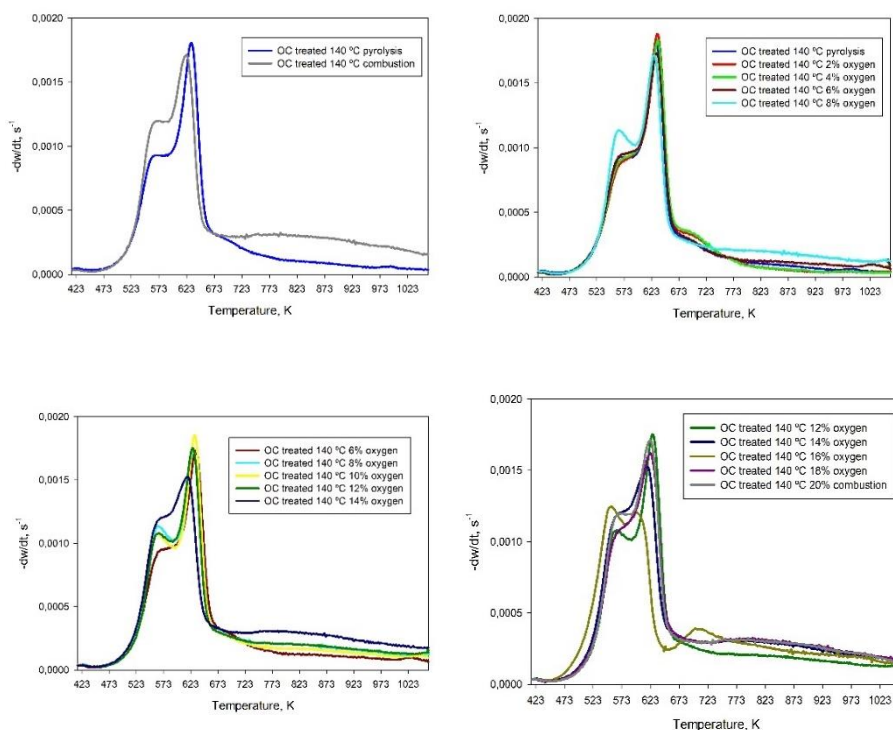


Figure 9. Negative of the derivative of the mass loss with time to the experiments of pyrolysis and gasification with an oxygen concentration of 2-18% and 20% from olive cake treated at 140°C.

It should be noted that hemicellulose and cellulose degradation peaks were practically similar in the DTG curves corresponding to pyrolysis (0% oxygen) and gasification with an oxygen concentration of 2%. Therefore, the oxygen presence did not affect. The first peak corresponding to hemicellulose degradation was more pronounced to the

gasification experiment with an oxygen concentration of 18%. Although, it appeared at the same temperature as the previous cases.

The second peak, corresponding to cellulose degradation also changed considerably for 18 % oxygen gasification. The maximum of this peak appeared before than in the other experiments and it tended to decrease as the oxygen concentration increased in contrast to the hemicellulose peak.

On the other hand, lignin was gradually degraded in all temperatures ranges in pyrolysis. However, the introduction of an oxygen concentration of 2% caused a small spontaneous combustion between temperatures of 670 – 750 K. Nevertheless, Figure 9 shows that the lignin degradation behaviour was similar in both DTG curves.

On the other hand, the introduction of an oxygen concentration of 18% caused further degradation that were like the previous experiments with olive cake treated at 30 and 70°C.

Figures 10 and 11 show the comparison of gasification experiments with the minimum concentration of oxygen (2%) and the maximum (18%) for the three studied solids.

It should be noted in Figure 10 that hemicellulose had similar profile to the olive cake treated at 30 and 70 °C but this peak was imperceptible to the olive cake treated at 140 °C due to the small concentration of this solid fraction. The maximum peak of cellulose degradation increased as the oxygen concentration increased. Finally, the lignin degradation was similar in three curves specially at high temperatures.

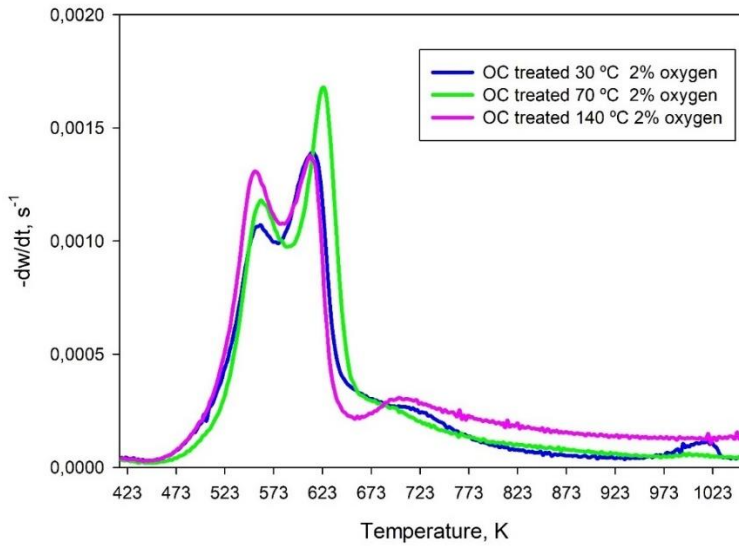


Figure 10. DTG curves from gasification experiments with an oxygen concentration of 2% for olive cake treated at 30, 70 and 140°C.

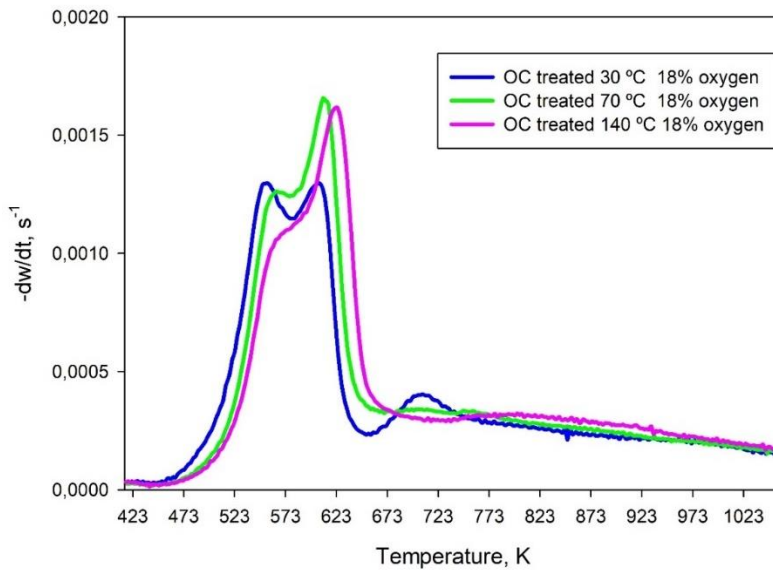


Figure 11. DTG curves from gasification experiments with an oxygen concentration of 18% for olive cake treated at 30, 70 and 140°C.

Figure 11 shows that the behaviour of each solid was different when the oxygen concentration was of 18 % specially for hemicellulose. The cellulose degradation peak was very pronounced for the olive cake treated at 70 and 140°C and reached the maximum for the HHT at 70°C. Nevertheless, the maximum degradation of cellulose for the HTT at 140°C occurred at higher temperature.

Lignin degradation behaviour was similar in the three solids from 740 K. Only a small peak was produced for the solid treated at 30°C at lower temperatures than 740 K and just when the cellulose degradation ends.

So far, similar results were found for thermally treated biomasses in previous literature (Zheng et al., 2015), (Zheng et al., 2016).

Table 5 shows the kinetic parameters obtained in gasification experiments.

Table 3. Gasification kinetic parameters of the olive cake treated at 30°C.

<i>2% oxygen</i>						
<i>Fraction</i>	Kinetic Parameters					Correlation factor R² (TG)
	α	k, s⁻¹	E, J/mol	n	r	
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,461E+09	1,182E+05	1,853	0,169	0,9995
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,240E+14	1,944E+05	1,136	0,407	R ² (DTG)
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,779E+03	7,250E+04	2,610	0,350	0,9936
	α_{32}	4,260E+04	5,022E+05	1,770	0,500	0,07
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	1,000		0,309
	α_{34}	1,178E+04	3,993E+04			2,159
<i>4% oxygen</i>						
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,448E+09	1,178E+05	2,149	0,175	R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,202E+14	1,938E+05	1,561	0,419	0,9997
<i>Lignin</i>	α_{31}	9,416E+01	5,820E+04	2,476	0,391	R² (DTG)
	α_{32}	4,260E+04	5,022E+05	1,770	0,500	0,9902
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	1,000		0,309
	α_{34}	1,178E+04	3,993E+04			2,159

6% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,461E+09	1,179E+05	1,679	0,141		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,240E+14	1,945E+05	1,042	0,393		0,9996
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,055E+03	7,266E+04	3,500	0,224		R² (DTG)
	α_{32}	4,260E+04	5,022E+05	1,770	0,500	0,07	0,9925
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	1,000		0,309	
	α_{34}	1,178E+04	3,993E+04			2,159	
8% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,461E+09	1,176E+05	1,623	0,147		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,240E+14	1,936E+05	1,206	0,387		1,0000
<i>Lignin</i>	α_{31}	2,031E+01	7,286E+04	2,630	0,450		R² (DTG)
	α_{32}	4,281E+04	9,268E+04	3,215	0,302	0,01	0,9949
	α_{33}	2,673E+06	9,383E+05	2,858		0,348	
	α_{34}	1,098E+04	4,004E+04			4,540	
10% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,461E+09	1,175E+05	1,456	0,148		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,240E+14	1,932E+05	1,140	0,386		1,0000
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,191E+02	7,286E+04	2,702	0,450		R ² (DTG)
	α_{32}	4,279E+04	9,268E+04	3,074	0,329	0,07	0,9952
	α_{33}	2,673E+06	9,383E+05	2,849		0,348	
	α_{34}	1,098E+04	4,004E+04			4,785	

Capítulo 3

12% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,470E+09	1,175E+05	1,568	0,159		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,240E+14	1,930E+05	1,164	0,389		0,9999
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,191E+02	7,286E+04	2,702	0,450		R² (DTG)
	α_{32}	4,403E+04	9,266E+04	3,127	0,288	0,09	0,9925
	α_{33}	2,673E+06	9,383E+05	3,009		0,348	
	α_{34}	1,098E+04	4,004E+04			4,810	
14% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,471E+09	1,174E+05	1,471	0,158		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,247E+14	1,926E+05	1,311	0,386		1,0000
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,927E+02	7,285E+04	3,354	0,438		R² (DTG)
	α_{32}	4,404E+04	9,259E+04	3,098	0,286	0,11	0,9958
	α_{33}	2,673E+06	9,383E+05	1,089		0,347	
	α_{34}	1,098E+04	4,004E+04			5,491	
16% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,469E+09	1,169E+05	1,557	0,159		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,518E+14	1,918E+05	1,646	0,382		0,9999
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,641E+02	7,289E+04	2,857	0,329		R² (DTG)
	α_{32}	4,431E+04	9,660E+04	3,146	0,260	0,01	0,9955
	α_{33}	2,673E+06	9,383E+05	1,164		0,347	
	α_{34}	1,015E+04	4,095E+04			5,536	

<i>18% oxygen</i>						
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,470E+09	1,170E+05	1,500	0,144	R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,380E+14	1,917E+05	1,229	0,435	1,0000
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,173E+02	7,286E+04	3,244	0,450	R² (DTG)
	α_{32}	4,432E+04	9,148E+04	3,090	0,269	0,9953
	α_{33}	2,673E+06	9,383E+05	1,217		0,347
	α_{34}	1,068E+04	4,009E+04			6,014

Table 4. Gasification kinetic parameters of the olive cake treated at 70°C.

<i>2% oxygen</i>							
<i>Fraction</i>	Kinetic Parameters					Correlation factor	
		k, s⁻¹	E, J/mol	n	r	b	R² (TG)
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,198E+05	0,995	0,000		0,9995
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,971E+05	1,011	0,000		R² (DTG)
<i>Lignin</i>	α_{31}	4,845E+03	7,304E+04	3,262	0,200		0,9938
	α_{32}	4,247E+04	8,889E+04	3,413	1,631	0,18	
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,089			0,381
	α_{34}	1,078E+04	3,999E+04				3,744

Capítulo 3

4% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,198E+05	1,365	0,004		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,297E+14	1,981E+05	0,853	0,000		1,0000
<i>Lignin</i>	α_{31}	4,845E+03	7,304E+04	3,262	0,200		R² (DTG)
	α_{32}	4,247E+04	8,889E+04	3,413	1,631	0,18	0,9967
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	1,224		0,381	
	α_{34}	3,096E+04	5,095E+03			5,675	
6% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,197E+05	1,120	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,971E+05	0,876	0,000		0,9999
<i>Lignin</i>	α_{31}	2,567E+01	5,133E+04	3,679	0,000		R² (DTG)
	α_{32}	4,247E+04	8,618E+04	4,916	0,585	0,00	0,9932
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998	
8% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,206E+05	1,432	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	4,775E+14	1,937E+05	1,471	0,000		1,0000
<i>Lignin</i>	α_{31}	4,038E+01	5,133E+04	8,182	0,006		R² (DTG)
	α_{32}	4,247E+04	8,618E+04	4,374	0,214	0,90	0,9960
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998	

10% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,177E+05	1,068	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,920E+05	1,042	0,055		0,9996
<i>Lignin</i>	α_{31}	2,553E+01	5,133E+04	5,547	0,000		R² (DTG)
	α_{32}	4,247E+04	8,618E+04	17,846	0,000	0,00	0,9913
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998	
12% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,195E+05	1,053	0,018		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,952E+05	1,077	0,003		0,9986
<i>Lignin</i>	α_{31}	3,027E+00	5,120E+04	2,046	0,000		R² (DTG)
	α_{32}	4,275E+04	8,364E+04	10,444	0,003	0,00	0,9906
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998	
14% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,192E+05	1,056	0,010		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,944E+05	1,147	0,009		1,0000
<i>Lignin</i>	α_{31}	3,027E+00	5,120E+04	2,046	0,000		R² (DTG)
	α_{32}	4,275E+04	8,364E+04	10,444	0,003	0,00	0,9956
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998	

16% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,190E+05	0,988	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,934E+05	1,131	0,000		1,0000
<i>Lignin</i>	α_{31}	3,027E+00	5,120E+04	2,046	0,000		R² (DTG)
	α_{32}	4,275E+04	8,364E+04	10,444	0,003	0,00	0,9916
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998	
18% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,635E+09	1,194E+05	1,241	0,060		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,928E+05	1,013	0,003		0,9999
<i>Lignin</i>	α_{31}	3,567E+00	5,120E+04	1,888	0,000		R² (DTG)
	α_{32}	4,275E+04	8,364E+04	10,400	0,057	0,00	0,9951
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998	

Table 5. Gasification kinetic parameters of the olive cake treated at 140°C.

<i>2% oxygen</i>							
<i>Fraction</i>	Kinetic Parameters						Correlation factor
	α	k, s⁻¹	E, J/mol	n	r	b	R² (TG)
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,470E+08	1,154E+05	1,835	0,000		0,9999
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,259E+14	2,018E+05	0,660	0,000		R² (DTG)
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,777E+04	7,534E+04	3,065	0,351		0,9905
	α_{32}	4,260E+04	5,022E+05	1,770	0,500	0,07	
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	1,000		0,309	
	α_{34}	1,178E+04	3,993E+04			2,159	
<i>4% oxygen</i>							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,470E+08	1,154E+05	1,333	0,002		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,259E+14	2,018E+05	0,633	0,000		0,9997
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,777E+04	7,534E+04	3,127	0,341		R² (DTG)
	α_{32}	4,260E+04	5,022E+05	1,770	0,500	0,07	0,9876
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	1,000		0,309	
	α_{34}	1,178E+04	3,993E+04			2,159	

6% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,470E+08	1,157E+05	1,063	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,259E+14	2,009E+05	0,862	0,000		0,9998
<i>Lignin</i>	α_{31}	3,609E+01	5,133E+04	3,243	0,000		R² (DTG)
	α_{32}	4,247E+04	8,617E+04	4,060	0,700	0,00	0,9949
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998	
8% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,470E+08	1,150E+05	0,933	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,259E+14	1,988E+05	0,983	0,009		0,9999
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,399E+02	5,593E+04	3,109	0,100		R² (DTG)
	α_{32}	4,272E+04	8,637E+04	3,458	0,700	0,00	0,9929
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	4,358		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	4,002E+04			2,814	
10% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,598E+08	1,146E+05	0,829	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,334E+14	2,006E+05	0,749	0,009		0,9999
<i>Lignin</i>	α_{31}	5,212E+07	1,119E+05	6,921	0,100		R² (DTG)
	α_{32}	6,083E+08	1,309E+05	6,434	0,700	0,00	0,9922
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	7,937		0,381	
	α_{34}	2,385E+03	3,537E+04			0,003	

12% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,598E+08	1,142E+05	1,282	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,334E+14	2,006E+05	0,635	0,022		0,9999
<i>Lignin</i>	α_{31}	5,212E+07	1,119E+05	7,391	0,078		R² (DTG)
	α_{32}	6,083E+08	1,309E+05	6,411	0,700	0,00	0,9828
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	6,692		0,381	
	α_{34}	2,385E+03	3,537E+04				0,879
14% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,635E+09	1,215E+05	1,237	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,953E+05	0,943	0,000		0,9996
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,477E+00	5,124E+04	1,063	0,095		R² (DTG)
	α_{32}	4,323E+04	7,933E+04	8,712	0,100	0,03	0,9839
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,008		0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04				4,998
16% oxygen							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	4,598E+08	1,141E+05	1,265	0,000		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,334E+14	2,006E+05	0,547	0,000		0,9998
<i>Lignin</i>	α_{31}	5,212E+07	1,119E+05	7,653	0,001		R² (DTG)
	α_{32}	6,083E+08	1,309E+05	6,061	0,700	0,08	0,9737
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	3,673		0,381	
	α_{34}	2,385E+03	3,537E+04				3,268

<i>18% oxygen</i>						
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,725E+09	1,225E+05	0,724	0,026	R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	2,028E+13	1,793E+05	0,919	0,000	0,9998
<i>Lignin</i>	α_{31}	1,976E+00	5,084E+04	1,307	0,049	R² (DTG)
	α_{32}	4,764E+04	7,922E+04	9,389	0,170	0,9849
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009		0,381
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04			4,998

It should be noted that model fits were very similar to experimental models for the kinetic data of the gasification. The correlation coefficients were higher than 0.99 in most cases for the DTG. The pre-exponential term of the Arrhenius equation and the activation energy were the parameters that varied less. The values of these terms are the same or similar to those obtained by other authors for olive cake or other residues of the same type. The reaction orders for both pyrolytic degradation and spontaneous combustion vary greatly as well as the amount of residue (char) that is formed. The only novelty regarding the consulted bibliography is that char is not produced in the pyrolysis of lignin in the olive cake washed at 70 °C from a concentration of 6% oxygen (Pérez et al., 2018b; (Quesada et al., 2018b) Quesada et al., 2018 a).

3.5.3 Combustion behaviour

The spontaneous combustion of olive cake treated at 140 °C was similar to the gasification model with an oxygen concentration of 18 %. However, it was very different to the native olive cake combustion model described previously by Quesada et al. Figure 9 shows the comparison

of the negative of the derivative of mass loss versus time for the gasification studies at 2% and 18 % of oxygen and 20 % which corresponded to the spontaneous combustion.

Figure 9 shows that the curve corresponding to the combustion (20 %) practically coincided with the gasification of 18% from the temperature where the maximum degradation of the cellulose is reached until the end of the DTG curve. Therefore, the lignin degradation was identical to both oxygen concentrations.

The curves also converged at lower temperature than 540 K, from this point the curves diverged and followed different paths of degradation until the cellulose degradation ended. The lignin degradation behaviour for the gasification with an oxygen concentration of 2% was more similar to pyrolysis than combustion.

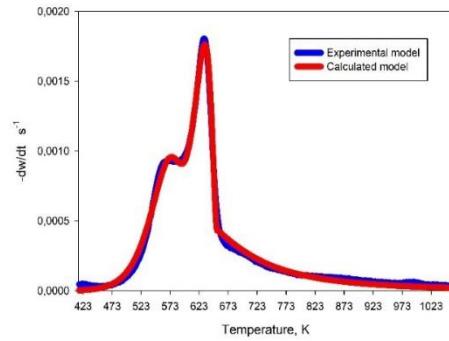
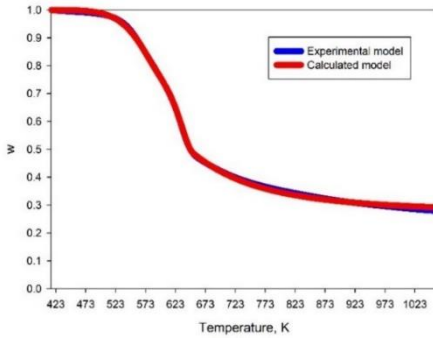
Several authors have shown that in the thermal degradation model in the presence of oxygen, both cellulose and hemicellulose only underwent thermal degradation without spontaneous combustion. However, lignin underwent both degradation phenomena.

Figure 12 shows all the fittings made for the kinetic studies of degradation, pyrolysis, gasification and combustion for the olive cake treated with water at 140 °C.

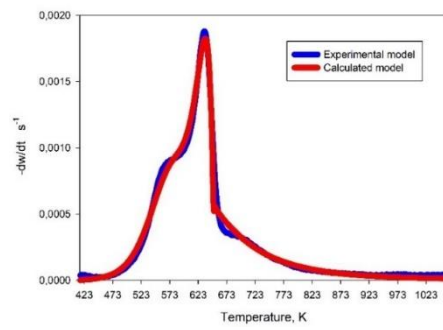
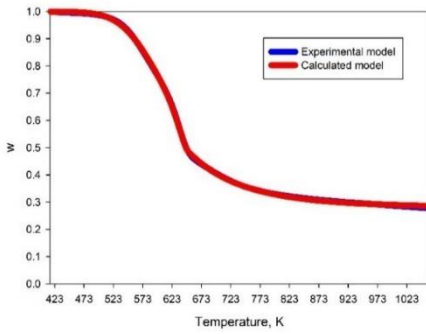
TG

Pyrolysis

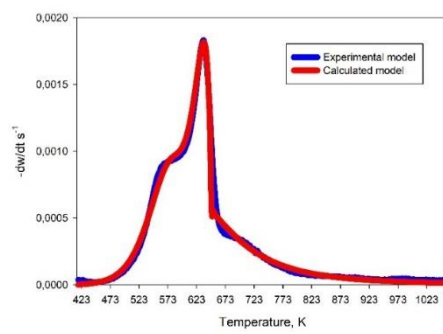
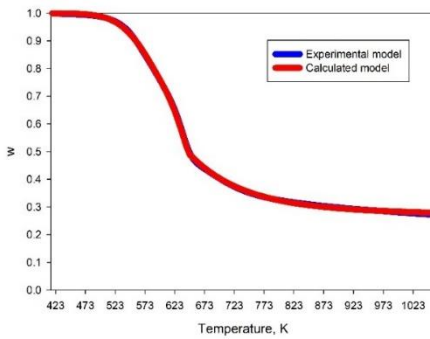
DTG



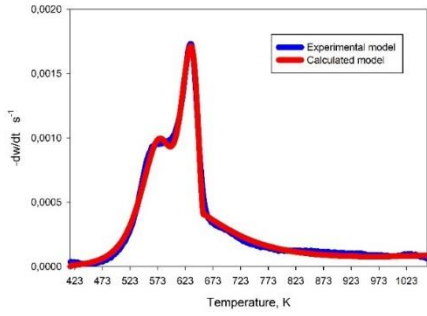
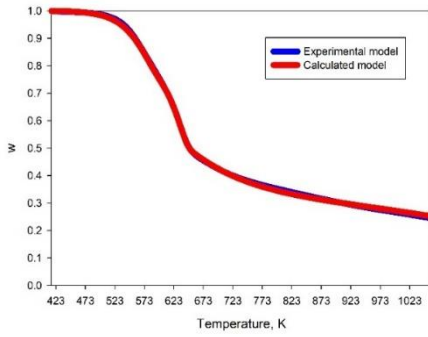
2% oxygen



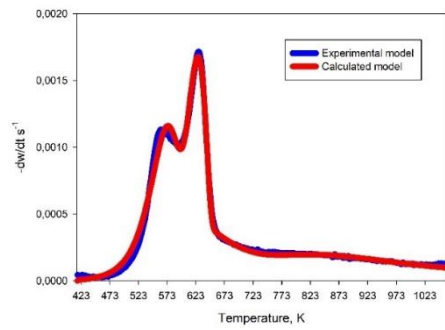
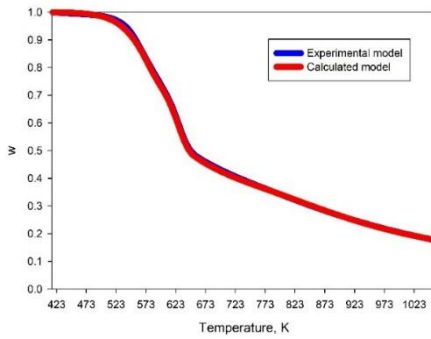
4% oxygen



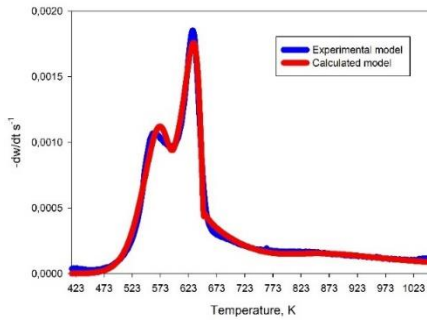
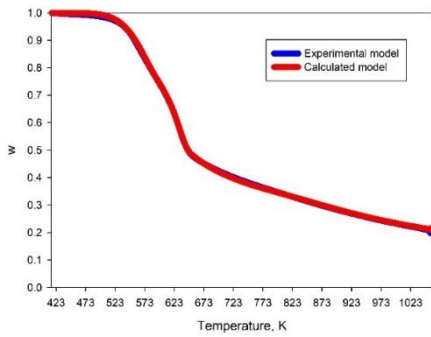
6% oxygen



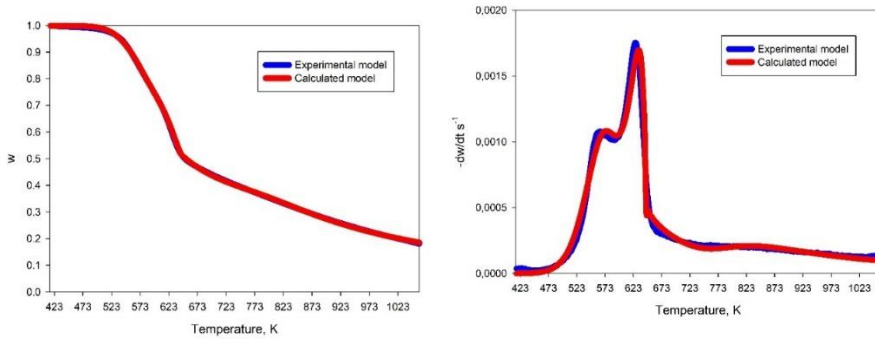
8% oxygen



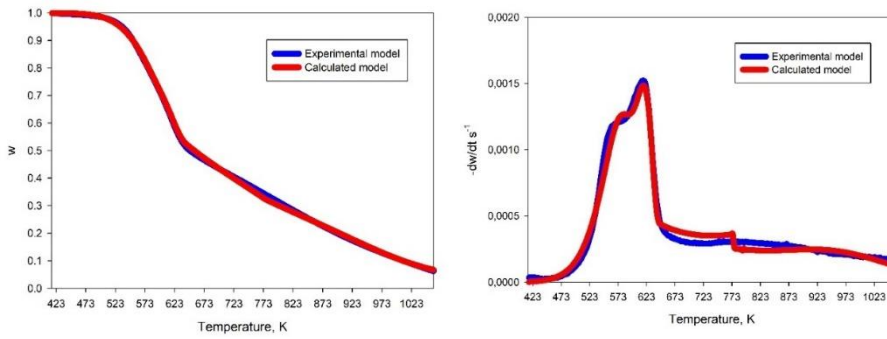
10% oxygen



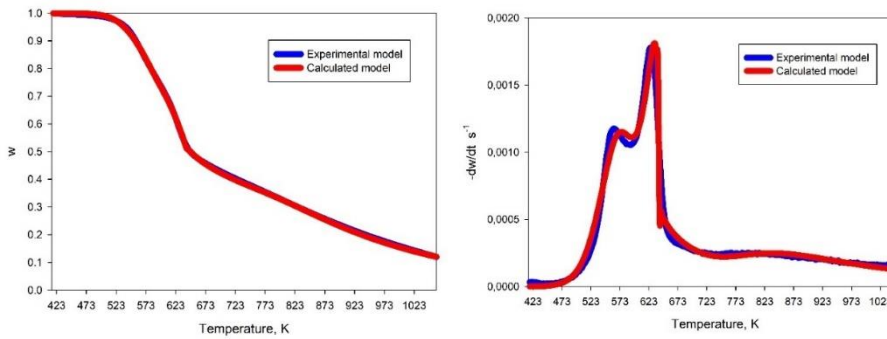
12% oxygen



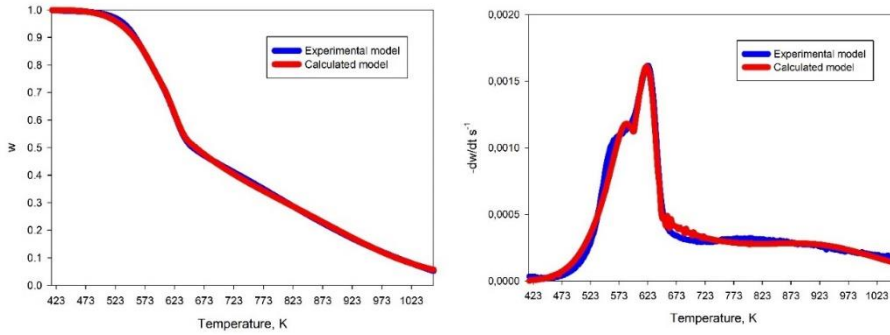
14% oxygen



16% oxygen



18% oxygen



20% oxygen

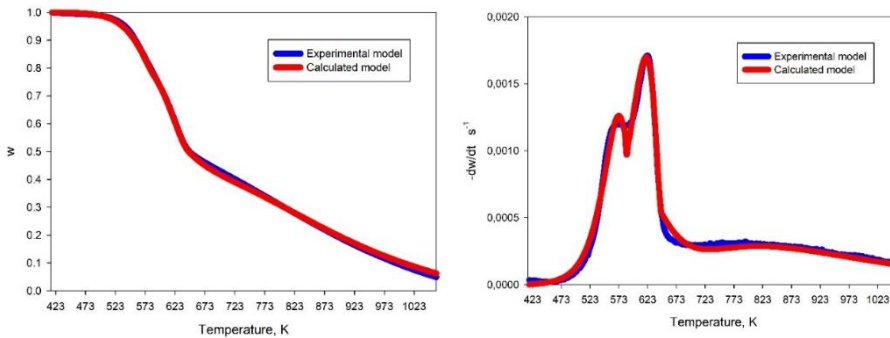


Figure 12. Fittings of pyrolysis, gasification and combustion for the olive cake treated at 140 °C.

Table 6 shows the kinetic parameters obtained in combustion fitting that was explained in Material and Methods section.

Table 6 shows that the combustion kinetic parameters of the three studied solids were closely related to the gasification experiment with an oxygen concentration of 18% in practically all the cases. TG and DTG fittings have a very good correlation as shown in the R² values and also in the graphs where the values obtained experimentally and those calculated by the model are represented versus temperature.

Table 6. Combustion kinetic parameters of the olive cake treated at 30, 70 and 140°C.

<i>Olive cake treated at 30°C</i>							
<i>Fraction</i>	Kinetic Parameters						Correlation factor
	α	k, s⁻¹	E, J/mol	n	r	b	R² (TG)
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,470E+09	1,171E+05	1,492	0,135		0,9999
<i>Cellulose</i>	α_{21}	6,380E+14	1,922E+05	1,261	0,430		R² (DTG)
<i>Lignin</i>	α_{31}	4,690E+01	7,286E+04	1,588	0,271		0,9952
	α_{32}	4,304E+04	9,087E+04	1,751	0,486	0,090	
	α_{33}	2,673E+06	9,383E+05	2,587		0,347	
	α_{34}	1,055E+04	4,048E+04	2,587		6,271	
<i>Olive cake treated at 70°C</i>							
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,489E+09	1,196E+05	1,031	0,015		R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	5,303E+14	1,948E+05	1,208	0,005		0,9999
<i>Lignin</i>	α_{31}	4,455E+00	5,120E+04	2,158	0,000		R² (DTG)
	α_{32}	4,275E+04	8,364E+04	12,892	0,031	0,18	0,9934
	α_{33}	2,673E+06	9,382E+05	0,009	-	0,381	
	α_{34}	1,156E+04	3,999E+04	0,009		4,998	

<i>Olive cake treated at 140°C</i>						
<i>Hemicellulose</i>	α_{11}	1,474E+09	1,195E+05	0,726	0,000	R² (TG)
<i>Cellulose</i>	α_{21}	1,750E+10	1,439E+05	0,790	0,000	0,9996
<i>Lignin</i>	α_{31}	4,212E+01	1,757E+05	1,866	0,000	R² (DTG)
	α_{32}	3,721E+03	6,690E+04	1,410	0,559	0,9902
	α_{34}	1,055E+04	4,048E+04	2,587		6,271

4. CONCLUSIONS

The initial hydrothermal treatment caused an important change in the composition of the starting material, increasing the amount of lignin as the temperature increases. Furthermore, the thermal degradation behaviour from the resulting solid was different to the native material.

Pyrolysis, gasification and combustion kinetic from the resulting solid fractions of the olive cake hydrothermal treatment presented kinetic parameters similar and in the same temperature ranges to other lignocellulosic biomass compounds which reported by other authors. It can be considered that the degradation of the three components is carried out independently and each compound follows its own degradation path.

Gasification with oxygen atmospheres with a concentration from 2 to 18% shows an evolution from pyrolysis to combustion. The gasification experiments with 18% oxygen were similar to the combustions.

The theoretical model proposed to obtain the kinetic parameters presented quite good results. The correlation coefficients of the fittings had values around 0.9999 for the TG curves and 0.99 for the DTG curves.

Therefore, the kinetic models proposed fitted perfectly to the experimental data.

5. REFERENCES

- Balat, M., 2008. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: Reactions of pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 30, 620–635. <https://doi.org/10.1080/15567030600817258>
- Ben, S.M., Yamani, M. El, El Hilaly, J., Rharrabti, Y., 2017. Olive Mill Solid Waste Characterization and Recycling opportunities: A review Valorization of anti-diabetic medicinal plants of Morocco View project EGCG and Cardiac Sodium Channels View project Houssam Ouazzane, JMES.
- Biagini, E., Fantei, A., Tognotti, L., 2008. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. *Thermochim Acta* 472, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.03.015>
- Casanova-Peláez, P.J., Palomar-Carnicero, J.M., Manzano-Agugliaro, F., Cruz-Peragón, F., 2015. Olive cake improvement for bioenergy: The drying kinetics. *Int J Green Energy* 12, 559–569. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880347>
- Celebi, M.C., Karatepe, N., 2015. An investigation of thermal decomposition behavior of hazelnut shells, in: *International Journal of Green Energy*. Taylor and Francis Inc., pp. 93–97. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.893876>

- Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., Lu, M., 2015. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. *Fuel* 159, 27–32. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.06.078>
- Conesa, J.A., Domene, A., 2011. Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through nth order parallel reactions. *Thermochim. Acta* 523, 176–181.
- Cordiner, S., Manni, A., Mulone, V., Rocco, V., 2018. Biomass pyrolysis modeling of systems at laboratory scale with experimental validation, in: *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*. Emerald Publishing, pp. 413–438. <https://doi.org/10.1108/HFF-11-2016-0459>
- Demirbaş, A., Ilten, N., 2004. Fuel analyses and thermochemical processing of olive residues. *Energy Sources* 26, 731–738. <https://doi.org/10.1080/00908310490445571>
- Ducom, G., Gautier, M., Pietraccini, M., Tagutchou, J.P., Lebouil, D., Gourdon, R., 2020. Comparative analyses of three olive mill solid residues from different countries and processes for energy recovery by gasification. *Renew Energy* 145, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.116>
- Felix, C.B., Chen, W.H., Ubando, A.T., Park, Y.K., Lin, K.Y.A., Pugazhendhi, A., Nguyen, T.B., Dong, C. Di, 2022. A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification. *Chemical Engineering Journal* 445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136730>
- Feria, M.J., López, F., García, J.C., Pérez, A., Zamudio, M.A.M., Alfaro, A., 2011. Valorization of *Leucaena leucocephala* for energy and chemicals

- from autohydrolysis. *Biomass and Bioenergy* 35, 2224–2233. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.02.038>
- Fokaides, P.A., 2017. Energy recovery alternatives for the sustainable management of olive oil industry, in: *Olive Mill Waste: Recent Advances for Sustainable Management*. Elsevier Inc., pp. 79–96. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00004-2>
- Gálvez-Pérez, A., Pérez, A., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G. Innovative and environmental-friendly process to extract polyphenols, polyalcohols and furfural from olive cake by a biorefinery scheme. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 134 (2022) 104302. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104302>
- Gálvez-Pérez, A., Pérez, A., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G. Integral exploitation from olive cake for energy production in a biorefinery scheme. *Process Safety and Environmental Protection*, 131, 2019, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.09.010>
- Gholizadeh, M., Hu, X., Liu, Q., 2019. A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109313>
- Gomez-Martin, A., Chacartegui, R., Ramirez-Rico, J., Martinez-Fernandez, J., 2018. Performance improvement in olive stone's combustion from a previous carbonization transformation. *Fuel* 228, 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.127>
- Havilah, P.R., Sharma, P.K., Gopinath, M., 2019. Combustion characteristics and kinetic parameter estimation of *Lantana camara* by

- thermogravimetric analysis. *Biofuels* 10, 365–372.
<https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1259521>
- Hoang, A.T., Ong, H.C., Fattah, I.M.R., Chong, C.T., Cheng, C.K., Sakthivel, R., Ok, Y.S., 2021. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106997>
- Huang, H., Yuan, X., 2016. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 200, 991–998.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.10.099>
- Jeguirim, M., Bikai, J., Elmay, Y., Limousy, L., Njeugna, E., 2014. Thermal characterization and pyrolysis kinetics of tropical biomass feedstocks for energy recovery. *Energy Sustain. Dev.* 23, 188–193.
<https://doi.org/10.1016/J.ESD.2014.09.009>
- 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*.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Liu, X., Shen, J., Guo, Y., Wang, S., Chen, B., Luo, L., Zhang, H., 2023. Technical progress and perspective on the thermochemical conversion of kitchen waste and relevant applications: A comprehensive review. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125803>
- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.028>
- Merdun, H., Boubacar Laougé, Z., Sezgin, İ.V., Çiğgin, A.S., 2023. Effects of biological pre-digestion of sewage sludge processed by fast pyrolysis on bio-oil yield and biochar toxicity. *Waste Management* 157, 149–158.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.12.016>
- Michelin, M., Romaní, A., Salgado, J.M., Domingues, L., Teixeira, J.A., 2017. Production of Hemicellulases, Xylitol, and Furan from Hemicellulosic Hydrolysates Using Hydrothermal Pretreatment, in: Ruiz, H.A., Hedegaard Thomsen, M., Trajano, H.L. (Eds.), *Hydrothermal Processing in Biorefineries: Production of Bioethanol and High Added-Value Compounds of Second and Third Generation Biomass*. Springer International Publishing, Cham, pp. 285–315.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-56457-9_11
- Mishra, G., Kumar, J., Bhaskar, T., 2015. Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood. *Bioresour. Technol.* 182, 282–288.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.01.087>
- 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 and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.079>
- Pérez, A., Blázquez, G., Iáñez-Rodríguez, I., Osegueda, O., Calero, M., 2018a. Optimization of the sugar hydrothermal extraction process from olive cake using neuro-fuzzy models. *Bioresour. Technol.* 268, 81–90.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.07.136>

- Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Gálvez-Pérez, A., Calero, M., Ronda, A., 2018b. Kinetic analysis of pyrolysis and combustion of the olive tree pruning by chemical fractionation. *Bioresour. Technol.* 249, 557–566. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.10.045>
- Pérez, A; Blázquez, G; Calero, M; Martín-Lara, M.A., 2018c. Procedimiento para la obtención de polioles y otros compuestos de interés a partir de residuos procedentes de almazaras. P201830627.
- Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018a. Reaction schemes for estimating kinetic parameters of thermal decomposition of native and metal-loaded almond shell. *Process Saf. Environ. Prot.* 118, 234–244. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.041>
- Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018b. Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior impregnated of metals. *Bioresour. Technol.* 261, 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.014>
- Rao, Y.K.S.S., Dhanalakshmi, C.S., Vairavel, D.K., Surakasi, R., Kaliappan, S., Patil, P.P., Socrates, S., Lalvani, J.I.J., 2022. Investigation on Forestry Wood Wastes: Pyrolysis and Thermal Characteristics of *Ficus religiosa* for Energy Recovery System. *Advances in Materials Science and Engineering* 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/3314606>
- Ruiz, H.A., Rodríguez-Jasso, R.M., Fernandes, B.D., Vicente, A.A., Teixeira, J.A., 2013. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 35–51. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.11.069>

- Safarian, S., Saryazdi, S.M.E., Unnthorsson, R., Richter, C., 2021. Gasification of woody biomasses and forestry residues: Simulation, performance analysis, and environmental impact. *Fermentation* 7. <https://doi.org/10.3390/fermentation7020061>
- Sánchez, F., San Miguel, G., 2016. Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing. *Biomass Bioenergy* 92, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.06.001>
- Standard TAPPI (TAPPI, 2022)
- Suriapparao, D. V., Tejasvi, R., 2022. A review on role of process parameters on pyrolysis of biomass and plastics: Present scope and future opportunities in conventional and microwave-assisted pyrolysis technologies. *Process Safety and Environmental Protection*. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.024>
- Volli, V., Singh, R.K., 2013. Pyrolysis kinetics of de-oiled cakes by thermogravimetric analysis. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 5. <https://doi.org/10.1063/1.4811794>
- Wang, L., Li, A., Chang, Y., 2016. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar. *Chem. Eng. J.* 297, 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.03.131>
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z., 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 62, 33–86. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2017.05.004>

- Yan, W., Acharjee, T.C., Coronella, C.J., Vásquez, V.R., 2009. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28, 435–440. <https://doi.org/10.1002/ep.10385>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Liang, D.T., Zheng, C., 2006. Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases. *Fuel Process. Technol.* 87, 935–942. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2006.07.001>
- Yao, Z., Ma, X., 2018. Effects of hydrothermal treatment on the pyrolysis behavior of Chinese fan palm. *Bioresour. Technol.* 247, 504–512. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.09.142>
- Zabaniotou, A., Rovas, D., Monteleone, M., 2015. Management of Olive Grove Pruning and Solid Waste from Olive Oil Extraction Via Thermochemical Processes. *Waste Biomass Valorization* 6, 831–842. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9403-2>
- Zheng, A., Jiang, L., Zhao, Z., Chang, S., Huang, Z., Zhao, K., He, F., Li, H., 2016. Effect of Hydrothermal Treatment on Chemical Structure and Pyrolysis Behavior of Eucalyptus Wood. *Energy & Fuels* 30, 3057–3065. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b03005>
- Zheng, A., Zhao, Z., Chang, S., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., He, F., Li, H., 2015. Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs. *Bioresour. Technol.* 176, 15–22. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.10.157>

CAPÍTULO 4

INVESTIGACIÓN SOBRE LA GASIFICACIÓN DE ORUJILLO A BAJAS TEMPERATURAS



CAPÍTULO 4. INVESTIGACIÓN SOBRE LA GASIFICACIÓN DE ORUJILLO A BAJAS TEMPERATURAS

1. INTRODUCCIÓN

La industria del aceite de oliva es una de las más importantes en los países mediterráneos por su relevancia en la economía de estos países, como ya se ha comentado. Entre ellos, España es el mayor productor de aceite de oliva del mundo aportando un tercio de la producción mundial total.

Sin embargo, la producción de aceite de oliva genera una gran cantidad de residuos sólidos como poda, orujillo, hojín o hueso de aceituna, que representan un problema ambiental en las zonas mediterráneas. Estos subproductos o residuos podrían utilizarse para producir energía y calor. Uno de estos subproductos generado en el proceso de extracción de dos fases es el orujo. El orujo presenta un alto contenido en aceite, el cual se extrae utilizando un disolvente, normalmente hexano. Posteriormente, queda un sólido compuesto por una mezcla de pulpa triturada del fruto de la aceituna y hueso libre de aceite, denominado orujo de aceituna agotado u orujillo, que se considera apto para la producción tanto de calor como de electricidad por combustión directa, ya que su poder calorífico es de aproximadamente 4200 kcal/kg. Sin embargo, aunque la tecnología para la combustión de biomasa en todo el mundo ha avanzado significativamente en los últimos años, los sistemas de combustión necesitan una limpieza de gases exhaustiva y un manejo adecuado de las cenizas generadas. Si los países comienzan a quemar al aire libre cantidades cada vez mayores de

biomasa para el suministro de energía, tal vez podría afectar a la calidad del aire y tener un efecto sobre la salud y el medio ambiente local.

En este contexto, la gasificación de biomasa se considera una tecnología de conversión termoquímica prometedora, porque permite obtener productos gaseosos útiles a partir de combustibles sólidos de baja densidad energética con alta eficiencia y bajo impacto ambiental. La gasificación puede limitar la presencia de precursores de NO_x y SO_x en el gas de síntesis y reducir la toxicidad de las cenizas.

La química de la gasificación de biomasa es muy similar a la del carbón, con algunas diferencias significativas. Por ejemplo, la composición de la materia orgánica es diferente, la biomasa tiene un mayor contenido en oxígeno (alrededor de 35-45 % en masa) que el carbón (entre un 5-20 % en masa). Además, el carbono de la biomasa es más reactivo, lo que permite llevar a cabo la gasificación a temperaturas más bajas. A la misma temperatura, la gasificación de biomasa puede tener una conversión de carbono más alta que la gasificación de carbón. Durante el proceso de gasificación tienen lugar una serie de reacciones endotérmicas y exotérmicas. La distribución final de los productos viene determinada por diferentes factores como el tipo de reactor utilizado, la composición de la biomasa, las condiciones de reacción o la presencia de catalizadores.

Por otra parte, uno de los principales métodos para modificar las propiedades de la biomasa previo a la gasificación es la torrefacción. La torrefacción es también un pretratamiento termoquímico en el que la biomasa se calienta lentamente a temperaturas entre 200 °C y 300 °C en ausencia de oxígeno y a presión atmosférica. En este proceso la biomasa pierde su estructura fibrosa haciéndose más fácil de moler. Además, este

pretratamiento reduce el contenido de humedad de la biomasa y mejora otras propiedades como la hidrofobicidad y la densidad energética. Por otro lado, la biomasa obtenida del proceso de torrefacción tiene más propiedades hidrofóbicas (no absorbe humedad) haciéndola más atractiva desde el punto de vista del almacenamiento. Varios estudios han concluido que la torrefacción como pretratamiento antes de la gasificación puede afectar significativamente la eficiencia del proceso de gasificación de biomasa.

Por otro lado, la biosorción ha sido sugerida como una de las tecnologías más favorables para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados por su efectividad y su bajo coste. Entre todos los materiales biosorbentes, las biomásas lignocelulósicas han mostrado un buen comportamiento de biosorción, como es el caso del orujillo. Sin embargo, un aspecto necesario a resolver asociado al uso de la biosorción a escala industrial, es el destino final de la biomasa cargada de metales. Dado que la combustión puede producir la volatilización de los metales por las altas temperaturas de operación, se están analizando otras rutas termoquímicas como la gasificación o la pirólisis.

Finalmente, se han realizado tratamientos con agua caliente líquida o explosión de vapor en diferentes condiciones para fraccionar, separar y recuperar los compuestos de interés del orujillo, como ya se ha descrito en los anteriores capítulos.

El objetivo principal de este capítulo es estudiar la composición del gas generado en la gasificación de orujillo con aire y el rendimiento energético, así como el efecto de la prehidrolización, la pretorrefacción, la temperatura, el tiempo de contacto y las relaciones de equivalencia.

En primer lugar, el estudio se realizó con orujillo crudo y orujillo hidrolizado. A continuación, se analizó el efecto de la torrefacción realizando experimentos de gasificación de orujillos crudos e hidrolizados torrefactados. Finalmente, se realizó la gasificación de orujillos previamente utilizados como biosorbentes de Ni y Zn, para investigar el efecto de la presencia de metales en el proceso.

Hasta donde sabemos, este es el primer trabajo que muestra un estudio experimental completo de la gasificación por aire de orujillo a baja temperatura. Aunque la gasificación con oxígeno, vapor o dióxido de carbono da como resultado una mejor calidad y contenido energético del gas producido, se eligió el aire como agente de gasificación porque es barato, el proceso de reacción es fácil y la estructura del reactor es simple.

Como conclusión y como novedad, con el fin de reducir la pérdida de energía y ayudar al uso de catalizadores durante la gasificación en un solo reactor (gasificación catalítica in-situ), en el presente trabajo se investiga la gasificación a temperaturas inferiores a las encontradas en la práctica habitual.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación del material

El material utilizado en este estudio ha sido el orujillo proporcionado por una industria aceitera de Jaén (España), ya descrito en capítulos anteriores. El orujillo nativo (ROC) se tamizó hasta un diámetro de partícula medio entre 0,25 mm y 2 mm.

Para preparar orujillo hidrolizado (HOC), se realizó un pretratamiento simple. El ROC se pretrató para eliminar los extractos

solubles en agua y los precursores de alquitrán y comparar el comportamiento de gasificación de las muestras de ROC y HOC. El pretratamiento se realizó en un reactor de vidrio encamisado de 2 L acoplado a un sistema agitador de dos palas dobles y conectado a un baño termostático. Las condiciones de operación fijadas fueron: temperatura de 30 °C, tiempo de contacto de 1 h y relación sólido/líquido de 25%, como se ha indicado en capítulos anteriores. Así mismo, la caracterización fisicoquímica de las muestras ROC y HOC ya se ha realizado y mostrado en capítulos anteriores y en otros trabajos del grupo de investigación por lo que, a continuación, en la Tabla 4.1. se recoge el resumen de estos datos.

Para preparar muestras torrefactadas (TROC y THOC), se utilizó un reactor tubular horizontal de laboratorio (dimensiones exteriores de 350 x 200 x 350 mm y diámetro interior del tubo de 30 mm), calentado eléctricamente en un horno Nabertherm RD 30/200/11 (Figura 4.1.). Se utilizaron 50 g de muestra y se trataron a las condiciones de 250 °C y 30 min con un caudal de N₂ de 200 L/h y una velocidad de calentamiento de 15 °C/min.



Figura 4.1. Horno Nabertherm RD 30/200/11.

Finalmente, para preparar las muestras cargadas con metal, se prepararon una solución de 500 mg/L de Ni y una solución de 500 mg/L

de Zn utilizando los nitratos metálicos correspondientes. Luego, se agregaron 50 g de HOC a las soluciones en vasos de precipitados agitados de 4 L durante 4 h.

Tabla 4.1. Análisis elemental, aproximado y estructural de ROC y HOC.

Análisis		ROC	HOC
Análisis Aproximado	% Humedad	6,7±0,5	4,5±0,3
	% Materia Volátil (VM)	60,8±4,1	70,1±5,9
	% Cenizas	10,4±0,5	3,1±0,4
	% Carbono Fijo (FC)	22,2±1,7	22,3±1,4
	VM/FC ratio	2,8	3,1
Análisis Elemental (en base seca)	% C	44,8±3,4	51,6±3,8
	% H	7,1±0,3	8,4±0,8
	% O	37,3±2,2	35,3±2,2
	% N	0,4±0,1	1,6±0,2
	C/H ratio	6,3	6,1
	O/C ratio	0,8	0,7
	O/H ratio	5,3	4,2
Composición Estructural	% Holocelulosa	32,7±2,5	28,8±3,2
	% Lignina	31,2±4,1	38,9±3,7
Determinación de los elementos Ca, K, Mg, Mn y Na (determinación directa en el sólido)	% Ca	0,45±0,2	0,34±0,1
	% K	2,13±0,6	0,46±0,2
	% Mg	0,26±0,1	0,20±0,1
	% Mn	0,02±0,0	0,02±0,0
	% Na	0,01±0,0	0,01±0,0

Para determinar la composición estructural de las muestras, se siguió una secuencia de extracción química. En primer lugar, se realizó

la eliminación de los extractos solubles en agua caliente según TAPPI T 257. En ese momento se realizó una hidrólisis ácida cuantitativa con ácido sulfúrico diluido (4%) a alta presión (2 atm), 121 °C y durante una hora. La holocelulosa se determinó por HPLC analizando alícuotas líquidas y el contenido de lignina a partir de la masa del sólido obtenido tras la hidrólisis.

Para la determinación de los elementos Ca, K, Mg, Mn y Na de las muestras se aplicó el protocolo descrito en la norma ISO 16967:2015 parte A, que describe la determinación directa sobre el sólido

2.2. Experimentos de gasificación

La gasificación se realizó por duplicado en el reactor tubular de lecho fijo descrito anteriormente. El material sólido se colocó en una malla de acero inoxidable con geometría en forma de cilindro. El sistema de calentamiento aplicado fue el siguiente: 1) El reactor se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura del experimento bajo un flujo continuo de aire, a una velocidad de calentamiento de 3000 °C/h (50 °C/min), 2) cuando el reactor estaba a la temperatura de funcionamiento, el material sólido se introdujo en el reactor manteniendo el flujo de aire. El reactor de lecho fijo es un reactor semi-continuo, los gases fluían continuamente a través del reactor mientras que el sólido se introducía en el tiempo inicial y salía cuando finalizaba el tiempo de reacción. Para eliminar la humedad y los alquitranes, los gases pasaron por dos condensadores con baño de hielo y un filtro y posteriormente, el gas limpio se analizó utilizando un analizador de gases semicontinuo (MRU-Vario luxx, frecuencia de muestreo = 0,05 Hz). La resolución del analizador es 0,01% para O₂, CO y CO₂, y 1 ppm para CH₄ y H₂; la precisión es 0,2 % para O₂, entre ± 10 ppm o 2 % de lectura para CO,

entre $\pm 0,3 \%$ o 2% de lectura para CO_2 , entre $\pm 20 \text{ ppm}$ o 2% de lectura para CH_4 , y entre $\pm 5 \text{ ppm}$ o 5% de lectura para H_2 y la repetitividad 1% FS. La cantidad total de gas producido se calculó a partir de un balance sobre el gas trazador (N_2), ya que se conocía tanto el caudal constante de nitrógeno alimentado al reactor como su fracción molar en la corriente de gas analizada.



Figura 4.2. Analizador de gases MRU-Vario Luxx.

Se realizó un diseño de experimentos con temperaturas de 625, 650, 675 y 700°C y ratios equivalentes de 0,14, 0,3 y 0,5 para estudiar la relación entre la composición del gas y las condiciones de operación. Se eligieron las mejores condiciones para realizar la gasificación de muestras de orujillo torrefactado y cargado de metal. La Tabla 4.2. resume el conjunto experimental de pruebas de gasificación realizadas en este trabajo.

El ratio equivalente se calculó como:

$$\text{Ratio equivalente} = \frac{m_{\text{oxígeno, suministrado}}}{m_{\text{oxígeno, estequiométrico}}} \quad (\text{Ecuación 4.1.})$$

Table 4.2. *Conjunto experimental de pruebas de gasificación realizadas en este trabajo.*

Número de Prueba	Temperatura, °C	Ratio Equivalente, ER	Material
1, 2	625	0,14	ROC
3, 4			HOC
5, 6		0,3	ROC
7, 8			HOC
9, 10		0,5	ROC
11, 12			HOC
13, 14	650	0,14	ROC
15, 16			HOC
17, 18		0,3	ROC
19, 20			HOC
21, 22		0,5	ROC
23, 24			HOC
25, 26	675	0,14	ROC
27, 28			HOC
29, 30		0,3	ROC
31, 32			HOC
33, 34		0,5	ROC
35, 36			HOC
37, 38	700	0,14	ROC
39, 40			HOC
41, 42		0,3	ROC

43, 44		0,5	HOC
45, 46			ROC
47, 48			HOC
49, 50		0,3	TROC
51, 52			THOC
53, 54			Ni-loaded HOC
55, 56			Zn-loaded HOC

Donde, $m_{\text{oxígeno, suministrado}}$ representa la masa de oxígeno suministrada al reactor y $m_{\text{oxígeno, estequiométrico}}$ la masa de oxígeno necesaria para las condiciones de combustión estequiométricas. Por lo tanto, la masa de oxígeno (aire) suministrada fue diferente para las muestras ROC y HOC, ya que el oxígeno y la estequiometría dependen del análisis elemental del material.

El rendimiento del gas producido se calculó como:

$$\text{Rendimiento del gas} = \frac{m_i}{m_{\text{biomasa}}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 4.2.})$$

donde i se refiere al componente individual en el gas, m_i es la cantidad acumulada de cada componente gaseoso obtenida durante la gasificación y calculada por integración y m_{biomasa} es la masa de biomasa con la que se alimentó al reactor. El caudal es necesario para el cálculo y se obtuvo del balance de nitrógeno (usando el valor de los datos de la fracción volumétrica de N_2 en el gas producto).

La eficiencia del gas frío (CGE) se definió como la relación entre el poder calorífico del gas total producido y el poder calorífico de la alimentación (muestra sólida) y se calculó como:

$$\text{CGE}(\%) = \frac{\text{LHV}_{\text{gas}} \cdot m_{\text{gas}}}{\text{LHV}_{\text{biomasa}} \cdot m_{\text{biomasa}}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 4.3.})$$

donde LHV_{gas} y $\text{LHV}_{\text{biomasa}}$ son el poder calorífico inferior del gas combustible (CO , CH_4 y H_2) y la biomasa, respectivamente, y m_{gas} es la cantidad acumulada de gas obtenido en el reactor de gasificación, respectivamente.

El LHV_{gas} se calculó de la siguiente manera:

$$\text{LHV}_{\text{gas}} = \sum y_i \cdot \text{LHV}_i \quad (\text{Ecuación 4.4.})$$

donde y_i es la fracción volumétrica y LHV_i es el poder calorífico inferior de cada componente individual del gas (CO , CH_4 y H_2).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto de la temperatura de operación y el ratio equivalente en las producciones de carbón, alquitrán y gas

La Tabla 3 muestra las producciones de char, alquitrán y gas en función de la temperatura de operación y relación de equivalencia obtenida en la gasificación de ambos materiales, ROC y HOC.

En general, el rendimiento del gas aumentó con el aumento de la temperatura y el ratio equivalente. Este comportamiento se debe a que el aumento de la temperatura en el reactor aumenta la velocidad de las reacciones sólido-gas, aumentando la desvolatilización del material en la zona de pirólisis y favoreciendo las reacciones de craqueo y reformado de los alquitranes, así como la gasificación del char obtenido en el proceso, favoreciendo la formación de gas. Además, el aumento del ratio equivalente favorece la oxidación del material, obteniendo como resultado más gas.

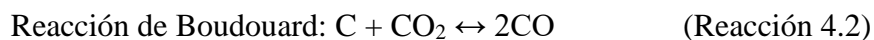
Tabla 4.3. Producciones de char, alquitrán y gas en función de la temperatura de operación y el ratio equivalente obtenido en la gasificación del ROC y el HOC.

T, °C	Ratio Equivalente, ER	HOC			ROC		
		η_{char}	η_{tar}	η_{gas}	η_{char}	η_{tar}	η_{gas}
625	0.14	23,8±1,9	35,6±4,8	40,6±3,2	23,4±2,2	32,2±2,6	44,4±3,6
	0.3	23,0±1,7	21,2±1,7	55,8±5,4	22,8±2,8	25,8±2,5	51,4±4,1
	0.5	24,2±1,9	12,2±2,0	63,6±6,1	22,6±1,8	17,6±1,4	59,8±5,8
650	0.14	28,1±2,5	27,7±2,5	44,2±3,8	20,0±2,6	30,4±2,4	49,6±5,0
	0.3	22,4±2,8	24,4±2,0	53,2±4,3	21,8±1,8	28,0±2,2	50,2±4,0
	0.5	21,2±2,7	12,8±2,0	66,0±5,1	18,0±1,4	24,2±2,9	57,8±5,6
675	0.14	25,8±2,1	25,6±2,1	48,6±3,9	24,0±2,9	31,0±5,2	45,0±3,6
	0.3	24,9±3,0	20,5±2,6	54,6±5,4	23,8±1,7	24,6±2,6	51,6±4,2
	0.5	22,5±1,9	8,3±1,7	69,2±5,7	21,6±2,4	17,2±1,5	61,2±5,9
700	0.14	23,8±2,5	26,0±2,1	50,2±4,0	26,0±2,7	26,8±2,8	47,2±4,8
	0.3	21,6±1,9	15,2±2,1	63,2±5,2	20,6±2,6	22,8±2,3	56,6±4,3
	0.5	21,6±1,7	8,2±0,9	70,2±6,5	23,6±1,9	11,6±1,9	64,8±5,2

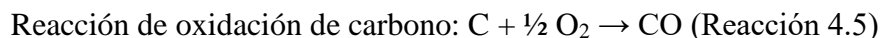
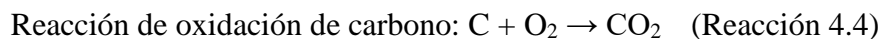
Para el rendimiento del alquitrán se observó el comportamiento opuesto, ya que disminuye con el aumento de la temperatura y el ratio equivalente. Comportamientos similares en la variación de los rendimientos de gas y alquitrán en función de la temperatura de operación y el ratio equivalente también fueron encontrados por otros autores con biomásas diferentes.

3.2. Efecto del tiempo de contacto en la composición molar de los principales componentes del gas

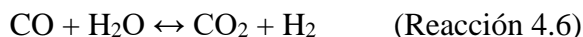
Los resultados para el análisis del gas muestran que las tendencias generales son claras, a pesar de alguna fluctuación en las mediciones por los que, se especula que estos son la consecuencia de la liberación discontinua de volátiles de una matriz heterogénea y porosa en su degradación. El CO presenta la fracción de volumen más alta en todos los valores de temperatura y ER probados. Según la literatura, la secuencia de las velocidades de reacción es la reacción agua-gas (que produce CO y H₂) > reacción de Boudouard (que produce CO) > reacciones de metanización (que producen CH₄).



También, se observó un aumento en los valores de concentración de todos los compuestos analizados (CO, CH₄ y H₂) con el aumento de la temperatura de gasificación de 600 a 700 °C, lo que podría deberse al aumento en la velocidad de todas las reacciones involucradas en el proceso de gasificación, especialmente las reacciones de oxidación de carbono, Boudouard, agua-gas y desplazamiento agua-gas.



Reacción de desplazamiento agua-gas:



Por otra parte, la amplitud máxima de la concentración de CO cerca de su valor máximo cambia con el ratio equivalente y la temperatura. Por ejemplo, a una temperatura de 700 °C, la concentración máxima de CO se alcanzó aproximadamente a los 450, 300 y 290 segundos para ratios de 0,14, 0,3 y 0,5, respectivamente. Se puede observar un comportamiento similar para otras temperaturas y productos. Sin embargo, el comportamiento a ratios bajos (0,14) es diferente, no encontrándose pico de concentración, especialmente para los gases H₂ y CH₄.

Con respecto a la temperatura, para un ratio equivalente fijo, generalmente hay poca variación en el momento en que se produce el pico-ancho de concentración máxima para un componente, pero si es diferente para cada componente y la concentración es diferente en función de la temperatura. Por ejemplo, para un ratio de 0,3, el pico de concentración máxima se produce a los 300 s para el CO, a los 250 s para el H₂ y a los 350 s para el CH₄. En cuanto a la composición es importante la variación con la temperatura. Así, el CO varía del 21% al 48%; CH₄ varía de 12% a 17% y H₂ de 2,5% a 6,5%.

Comparando los materiales hidrolizados y el nativo, el comportamiento temporal en los tres componentes es muy similar, con pocos cambios en los tiempos en los que se producen los máximos. La mayor variación se observó con la concentración volumétrica de los diferentes gases en función de la temperatura. Como se discutió anteriormente, mientras que la concentración máxima de CO para HOC fluctuó del 21% al 48% en función de la temperatura, en el ROC la concentración máxima de CO cambia entre el 15 % y el 28 %. De manera similar, los cambios en las concentraciones máximas de CH₄ varían de

11% a 14% para ROC, sin embargo, se encontraron concentraciones de CH₄ más altas para HOC (12-17%) y, finalmente, la concentración máxima de H₂ fluctuó de 4% a 13% para ROC.

Finalmente, se calculó la relación molar de CO/H₂ en función del tiempo, encontrándose valores muy altos debido a la gran producción de CO en comparación con la de H₂, siendo el valor máximo alrededor de los 200-600 s. De acuerdo con estos resultados, el gas producido por la gasificación de orujillo requeriría la adición de hidrógeno suplementario para su uso en la producción de metanol o la producción de combustibles sintéticos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch.

3.3. Efecto de la temperatura y el ratio equivalente en el rendimiento de los mayores componentes del gas.

Los resultados sobre los rendimientos de los principales componentes combustibles del gas (CO, CH₄ y H₂) en función de la temperatura de operación y la relación de equivalencia se muestran en la Tabla 4.4. para muestras crudas e hidrolizadas.

A temperaturas más bajas, y especialmente a un ratio equivalente bajo de 0,14, los rendimientos de CO, CH₄ y H₂ fueron particularmente bajos, tanto para muestras nativas como hidrolizadas, probablemente debido a que las reacciones de formación de estas especies no son lo suficientemente activas a bajas temperaturas. Sin embargo, los rendimientos aumentaron a medida que se elevó la temperatura del reactor, lo que es consistente con el hecho de que las reacciones de Boudouard y de desplazamiento agua-gas se mejoran a temperaturas más altas debido a su carácter endotérmico, además de un aumento en la reactividad del sólido con la temperatura. Así, el rendimiento de CO

aumentó de 17,55 a 625 °C a 37,11 a 700 °C con un ratio de 0,3 y los rendimientos de los componentes CH₄ y H₂ aumentaron de 3,54 y 0,22 a 7,56 y 0,46, respectivamente en el mismo rango de temperatura.

Tabla 4.4. Rendimientos de CO, CH₄ y H₂ obtenidos para cada material en función de la temperatura del reactor y el ratio equivalente.

T, °C	Ratio Equivalente,	HOC			ROC		
		Y _{CO}	Y _{CH4}	Y _{H2}	Y _{CO}	Y _{CH4}	Y _{H2}
625	0.14	2,6±0,3	0,7±0,1	0,1±0,0	2,1±0,4	0,4±0,1	0,1±0,1
	0.3	17,6±0,2	3,5±0,1	0,2±0,1	11,2±0,4	4,1±0,5	0,5±0,1
	0.5	9,8±0,3	3,0±0,2	0,2±0,1	6,8±0,3	2,0±0,3	0,2±0,1
650	0.14	2,7±0,4	0,7±0,2	0,0±0,0	2,3±0,3	0,5±0,2	0,1±0,0
	0.3	18,9±0,6	4,2±0,4	0,3±0,1	12,3±0,2	3,0±0,3	0,4±0,1
	0.5	9,9±0,5	2,0±0,3	0,1±0,1	6,9±0,4	1,4±0,2	0,2±0,1
675	0.14	3,5±0,4	0,8±0,2	0,1±0,1	2,9±0,3	0,8±0,2	0,1±0,0
	0.3	26,0±0,8	5,6±0,4	0,3±0,1	15,1±0,7	4,3±0,5	0,6±0,1
	0.5	11,6±0,6	2,5±0,3	0,2±0,1	7,9±0,6	2,1±0,4	0,3±0,1
700	0.14	5,3±0,3	1,1±0,1	0,1±0,0	3,7±0,5	0,5±0,1	0,1±0,0
	0.3	37,1±0,9	7,6±0,2	0,5±0,2	21,4±0,7	6,6±0,3	1,1±0,2
	0.5	16,8±0,7	3,5±0,1	0,2±0,0	10,4±0,5	3,9±0,4	0,2±0,0

Si se comparan los resultados para las muestras ROC y HOC, se encontró que la gasificación de la muestra de HOC produjo un gas de mejor composición. Por ejemplo, el rendimiento de CO aumentó entre 1,2 y 1,7 veces en comparación con ROC. Esto probablemente se deba a que el mayor contenido de lignina de la muestra hidrolizada proporciona modificaciones de la muestra sólida hacia una mejor composición de hidrocarburos.

Con respecto al ratio equivalente, se obtuvieron mayores rendimientos de CO, CH₄ y H₂ para un valor de 0,3. Con un ratio de 0,14, se logró una gasificación inadecuada ya que se detectó una mayor formación de alquitrán y un alto contenido de carbón en las cenizas. Si se aumenta a 0,5, se aproximó a la combustión completa de las muestras, demostrada por una mayor cantidad de H₂O y CO₂ y una disminución del resto de componentes.

3.4. Efecto de la temperatura y el ratio equivalente en el rendimiento del gas frío (CGE)

Como se ha indicado anteriormente, el CGE representa la fracción del contenido en energía de la muestra de biomasa que ha sido transferida al gas. En general, el CGE aumentó a medida que aumentaba la temperatura del reactor, con excepción de las pruebas realizadas a un ratio equivalente de 0,14 que dieron un valor prácticamente constante (inferior al 7%). Se encontró que el CGE más alto fue 44.3% y 38.5% para HOC y ROC, respectivamente a 700 °C y con un ratio de 0.3.

3.5. Efecto de la temperatura y el ratio equivalente en los valores máximos del poder calorífico (LHV_{max}).

Los resultados han mostrado que el LHV máximo del gas obtenido cambió de 2,0 a 10,0 MJ/Nm³ y de 1,5 a 8,1 MJ/Nm³ para el material hidrolizado y el nativo, respectivamente. Los valores máximos se obtuvieron aproximadamente a los 460-520 s, 280-360 s y 280-320 s para ratios equivalentes de 0,14, 0,3 y 0,5, respectivamente. Para todas las temperaturas de operación y ambos materiales, los valores más altos de LHV_{max} se obtuvieron para una relación de equivalencia de 0,3. Finalmente, si se compara HOC y ROC, se observaron algunas diferencias en LHV_{max}, en general se lograron mejores resultados para la

muestra hidrolizada, aunque en algunas condiciones específicas de operación (a 675 °C y un ratio de 0,5) se pudieron observar mejores resultados para el material nativo.

3.6. Efecto de la torrefacción del orujillo hidrolizado (HOC) en su gasificación

Según se ha indicado en la introducción, se espera que la torrefacción produzca una mejora en las propiedades de los sólidos, reduciendo la humedad y el contenido de materia volátil y aumentando el contenido de carbono fijo. En particular, la proporción de materia volátil-carbono fijo se redujo de 3,14 a 1,14 y de 2,75 a 1,06 cuando se aplicó torrefacción a HOC y ROC, respectivamente. La disminución del contenido de materia volátil se debe principalmente a la volatilización de los volátiles ligeros, mientras que el aumento del contenido en cenizas se debe a su mayor concentración. En cuanto a la composición elemental, la torrefacción aumenta el contenido de carbono y disminuye el contenido de hidrógeno y oxígeno de la biomasa. En particular, la relación C/H cambió de 6,12 a 8,59 y de 6,31 a 8,60 cuando se aplicó torrefacción a HOC y ROC, respectivamente. Sin embargo, no se puede observar una tendencia distinguible en el contenido de nitrógeno antes y después de la torrefacción, lo que sugiere que el N se une a menos especies volátiles.

En cuanto al efecto de la torrefacción en la composición del gas y el CGE, la principal diferencia se observó en los rendimientos de CO y CH₄ y el CGE. En las mismas condiciones de operación, se observó un comportamiento diferente para ROC y HOC, aunque la torrefacción de ambos materiales disminuyó el rendimiento de H₂ mientras que aumentó el de CH₄, lo que podría ser debido a que la presencia de una mayor

cantidad de cenizas en el material torrefactado puede favorecer la reacción de metanación catalítica de CO y CO₂, por el efecto de la presencia de elementos inorgánicos (Na, K, Mg y Ca) que actuarían de catalizadores. Por su parte, el CGE se mantuvo prácticamente constante en el material hidrolizado o aumentó en el material nativo, respecto a las muestras no torrefactadas. En concreto, el valor de CGE paso de 26,20% a 54,54% después de la torrefacción para ROC y se mantuvo prácticamente constante para HOC. Es importante destacar que la torrefacción requiere energía adicional, por lo que habría que determinar la eficiencia energética global.

3.7. Gasificación del orujillo usado como biosorbente

Cuando los materiales (tanto sólido hidrolizado como nativo) se usaron previamente como biosorbentes de níquel y zinc en el tratamiento de aguas residuales, se encontraron algunas diferencias importantes en el rendimiento de los principales componentes del gas y el CGE. Los rendimientos de CO disminuyen notablemente, especialmente con el material cargado con Zn. Asimismo, el valor del CGE disminuye significativamente ya que está directamente relacionado con la composición del gas y, por tanto, con la disminución de la producción de CO. Esto puede deberse a que durante el proceso de adsorción se produce una solubilización de compuestos con alto contenido en carbono que modifica la composición del gas obtenido en el proceso de gasificación.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó el uso del orujillo nativo e hidrolizado para producir un gas combustible por gasificación a baja temperatura. En particular, se estudió el impacto sobre el proceso de la temperatura, el ratio equivalente, el tiempo de contacto, el uso de un pretratamiento

mediante torrefacción previo a la gasificación y el uso del orujillo previamente utilizado como biosorbente para eliminación de metales presentes en aguas residuales.

A temperaturas más bajas, y especialmente a un ratio equivalente de 0,14, los rendimientos de CO, CH₄ y H₂ fueron particularmente bajos, tanto en muestras nativas como hidrolizadas. El CO, CH₄ y H₂ aumentaron con la temperatura del reactor, principalmente debido a la mejora de las reacciones de gasificación y la conversión de char a altas temperaturas. El ratio equivalente tuvo una gran influencia en los resultados de los rendimientos de los principales componentes del gas. El mejor comportamiento de gasificación se obtuvo para un ratio de 0,3, entre el mínimo 0,14 y el máximo 0,5 considerados. El LHV máximo del gas pasó de 2 a 10 MJ/Nm³ y de 1,5 a 8,1 MJ/Nm³ para el material hidrolizado y nativo, respectivamente. Finalmente, la gasificación de las muestras torrefactadas promovió la formación de CO y CH₄, potenciando la CGE. Después de la torrefacción, los contenidos de materia volátil y humedad disminuyeron mientras que el carbono fijo aumentó. Los resultados sugieren que la torrefacción combinada con la gasificación es una tecnología apropiada tanto para el orujillo nativo como hidrolizado.

Los resultados obtenidos en este capítulo se encuentran más desarrollados y fueron publicados en el siguiente artículo científico.

A. Gálvez-Pérez a, M.A. Martín-Lara a, M. Calero a, A. Pérez a, P. Canu, G. Blázquez. Experimental investigation on the air gasification of olive cake at low temperatures. Fuel Processing Technology 213 (2021) 106703. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106703>

Fuel Processing Technology 213 (2021) 106703

Contents lists available at ScienceDirect

Fuel Processing Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuproc

Research article

Experimental investigation on the air gasification of olive cake at low temperatures

A. Gálvez-Pérez^a, M.A. Martín-Lara^{a,*}, M. Calero^a, A. Pérez^a, P. Canu^b, G. Blázquez^a

^a Chemical Eng. Dept., University of Granada, Avda. Puentenueva, 18071 Granada, Spain
^b Industrial Eng. Dept., University of Padua, Via Marzolo, 9, 35131 Padua, Italy

ARTICLE INFO

Keywords:
Biosorption
Cold gas efficiency
Olive cake
Gasification
Torrefaction

ABSTRACT

In this work, the impacts of temperature, equivalence ratio, contact-time, and torrefaction on air gasification of olive cake at low temperatures were experimentally investigated. Both raw and hydrolyzed olive cake feedstocks were considered. The yields of main fuel gas products, the gas LHV, and cold gas efficiency (CGE) were adopted as the indicators to evaluate the gasification performance. The experimental work was conducted in fixed bed reactor. Higher CO, CH₄ and H₂ yields and CGE were obtained for an equivalence ratio of 0.3 and a temperature of 700 °C. The main difference between gasification of raw and hydrolyzed olive cake samples were the higher yields of fuel gas in hydrolyzed sample, likely due to the higher lignin content. The main difference between non-torrefied and torrefied samples was observed on CO and CH₄ yields and CGE. At the same operating conditions, the CO and CH₄ yields increased with torrefaction, while H₂ yield decreased. Gasification of torrefied-raw olive cake increased by 14.1% and 95.3% the CO and CH₄ yields. Finally, important differences on results were found when metal-loaded samples were tested. This study demonstrated that both hydrolyzed and raw olive cake samples are high quality gasification feedstock to achieve a good CGE also at relatively low gasification temperatures.

1. Introduction

The olive oil industry is one of the most important industries in Mediterranean countries because it has a considerable relevance for the economy of these countries [9,15]. Among them, Spain is the largest

the world advanced significantly in the past years, combustion systems need sophisticated gas clean-up and an adequate management of the solid residue generated (ashes). If countries start to openly burn increasing amounts of biomass for energy supply, perhaps it could affect air quality and have an effect on health and the local environment.

INDICIOS DE CALIDAD

Factor de Impacto en el 2021: 8.129

ISSN: 0378-3820

Cuartil en 2022 en la Categoría de Ingeniería Química:

Ranking JIF: 17/43 Cuartil JIF: Q1 Percentil JIF: 88.46

Cuartil en 2022 en la Categoría de Química Aplicada:

Ranking JIF: 7/73 Cuartil JIF: Q1 Percentil JIF: 91.10

Cuartil en 2022 en la Categoría de Ingeniería y Combustibles:

Rango JIF: 28/119 Cuartil JIF: Q1 Percentil JIF: 76.89

Número de Citas: 16

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE AIR GASIFICATION OF OLIVE CAKE AT LOW TEMPERATURES

A. Gálvez-Pérez¹; M.A. Martín-Lara^{1*}; M. Calero¹; A. Pérez¹; P.
Canu²; G. Blázquez¹

¹ Chemical Eng. Dept., University of Granada, Avda Fuentenueva,
18071 – Granada, Spain

² Industrial Eng. Dept., University of Padua, Via Marzolo, 9 35131 –
Padua, Italy

* Corresponding author: marianml@ugr.es; +34958240445.

ABSTRACT

In this work, the impacts of temperature, equivalence ratio, contact-time, and torrefaction on air gasification of olive cake at low temperatures were experimentally investigated. Both raw and hydrolysed olive cake feedstocks were considered. The yields of main fuel gas products, the gas LHV, and cold gas efficiency (CGE) were adopted as the indicators to evaluate the gasification performance. The experimental work was conducted in fixed bed reactor. Higher CO, CH₄ and H₂ yields and CGE were obtained for an equivalence ratio of 0.3 and a temperature of 700 °C. The main difference between gasification of raw and hydrolysed olive cake samples were the higher yields of fuel gas in hydrolysed sample, likely due to the higher lignin content. The main difference between non-torrefied and torrefied samples was observed on CO and CH₄ yields and CGE. At the same operating conditions, the CO and CH₄ yields increased with torrefaction, while H₂ yield decreased. Gasification of torrefied-raw olive cake increased by 14.1% and 95.3%

the CO and CH₄ yields. Finally, important differences on results were found when metal-loaded samples were tested. This study demonstrated that both hydrolysed and raw olive cake samples are high quality gasification feedstock to achieve a good CGE also at relatively low gasification temperatures.

Keywords: Biosorption; Cold gas efficiency; Olive cake; Gasification; Torrefaction

1. INTRODUCTION

The olive oil industry is one of the most important industries in Mediterranean countries because it has a considerable relevance for the economy of these countries (Borello et al., 2015; De la Casa and Castro, 2014). Among them, Spain is the largest producer of olive oil in the world providing one third of total world production (Casanova-Pelaez et al., 2014; Vera et al., 2011, 2012, 2014).

The olive oil production generates a large amount of solid waste like tree pruning, olive pomace, leaves, stones and branches (Tamosiunas et al., 2017; Vera et al., 2012), which represents an environmental problem in Mediterranean areas (Sert et al., 2018). These wastes could be used to produce energy and heat (Tamosiunas et al., 2017; Vera et al., 2011, 2012; Williams et al., 2017).

The solid by-product generated in the two-phase extraction process is olive cake (Casanova-Peláez et al., 2014). Olive cake presents high oil content and it is used to extract the residual oil by a solvent, usually hexane. After the solvent-extraction, a solid composed of a mixture of crushed pulp of the olive fruit and stone free of oil is obtained (Abu and Hussam, 2016; Williams et al., 2017). It is called exhausted

olive cake. Due to its high calorific value of approximately 17.6 MJ/kg (López et al., 2018), exhausted olive cake is considered an important material suitable to the production of both heat and electricity by direct combustion (Zhong et al., 2015). However, although technology for the combustion of biomass around the world advanced significantly in the past years, combustion systems need sophisticated gas clean-up and an adequate management of the solid residue generated (ashes). If countries start to openly burn increasing amounts of biomass for energy supply, perhaps it could affect air quality and have an effect on health and the local environment.

In this context, biomass gasification is considered a promising thermochemical conversion technology, because it allows to obtain useful gaseous products from solid fuels of low energy density with high efficiency and low environmental impact (González-Vázquez et al., 2017; Fernández-Pereira et al., 2011). The gasification can limit the presence of NO_x and SO_x precursors in synthesis gas and reduce the ash toxicity (Teixeira et al., 2016).

The chemistry of biomass gasification is very similar to the gasification of coal; however, interesting differences between coal and biomass are found. For example, the composition of the organic matter is different, biomass contains typically around 35-45 wt% oxygen, whereas coal contains (depending on coal rank) 5–20 wt% oxygen (Prins et al., 2007). Also, biomass char is much more reactive than most coal chars, allowing gasification to take place at lower temperatures. At the same temperature, biomass gasification may have a higher carbon conversion than coal gasification (Prins et al., 2007). During the gasification process, a series of endothermic and exothermic reactions

take place. The final distribution of products is determined by different factors such as the type of reactor used, the composition of the biomass, reaction conditions or the presence of catalysts (Sert et al., 2018).

Commonly, the pre-gasification stages are usually drying and grinding to adapt the biomass to the reaction conditions. However, in recent years other processes have emerged. They can be considered as methods of pyrolytic conversion of biomass that improve the qualities of the biomass and facilitate its subsequent gasification. One of the main methods to modify the properties of biomass prior to gasification is torrefaction (Kambo and Dutta, 2015).

Torrefaction is also a thermochemical pretreatment in which the biomass is slowly heated at temperatures between 200 °C and 300 °C in the absence of oxygen and at atmospheric pressure. In this process the biomass loses its fibrous structure becoming easier to grind. In addition this pretreatment reduces the moisture content of the biomass and improves other properties such as hydrophobicity and energy density. On the other hand, the biomass obtained from the torrefaction process has more hydrophobic properties (does not absorb moisture) making it more attractive from the point of view of storage. Several studies have concluded that the torrefaction as pretreatment before gasification can significantly affect the efficiency of the biomass gasification process (Chew et al., 2020a; Tapasvi et al., 2015; Xue et al., 2014).

On the other hand, biosorption has been suggested as one of the most favorable technologies for the treatment of heavy metals polluted wastewater; it can be highly effective, cheap and easy to adapt (Martín-Lara et al., 2018). Between all biosorbent materials, lignocellulosic biomasses have showed good biosorption behavior and have been largely

recommended (Abdolali et al., 2014). In our previous works we have shown the good behavior of olive cake as biosorbent (Al-Anbet and Al-Anber, 2008; Doyurum and Celik, 2006; Fernando et al., 2009; Konstantinou et al., 2007; Martín-Lara et al., 2019). One necessary point associated to the use of biosorption at industrial scale is the managing of the heavy metal-loaded biomass (Martín-Lara et al., 2018). Direct combustion could be an option; however, the high temperatures could produce the volatilization of the loaded-metals (Keller et al., 2005). Other mild thermochemical routes including gasification or pyrolysis have also been analyzed (Martín-Lara et al., 2018; Quesada et al., 2018).

Finally, treatments as liquid hot water or steam-explosion under different conditions have been performed to fractionate, separate and recovery the interesting compounds of olive cake (Felizón et al., 2000; Gálvez-Pérez et al., 2019).

The main purpose of this work is to study the composition of the generated (fuel) gas and energy yield in the gasification of olive cake, and the effect of pre-hydrolyzation, pre-torrefaction, temperature, contact time and equivalence ratio. First, the study was carried out with raw olive cake and olive cake hydrolysed at 30°C and 1h. The temperatures used were 625, 650, 675 and 700 °C and the equivalence ratios 0.14, 0.3 and 0.5. Then, the effect of torrefaction was analysed performing gasification experiments of raw and hydrolysed olive cake torrefied at 250 °C and 30 minutes. Finally, the gasification of olive cake previously used as biosorbent of Ni and Zn, investigated the effect of accumulated metals on the substrate. To the best of our knowledge, this is the first work that shows a complete experimental study of air gasification of olive cake at low temperatures. Although oxygen, steam

or carbon dioxide gasification result in better quality and energy content of the produced gas, air was chosen as gasification agent because it is cheap, the reaction process is easy and the reactor structure is simple (Zhang et al., 2019). Many studies have been conducted to date on the combustion of olive cake but, there are insufficient publications focuses on the use of olive cake in gasifier systems and particularly at low temperatures. Only, González et al., (2011) studied the steam gasification of olive cake by using dolomite as catalyst. Arvelakis et al. (2003) analysed the effect of leaching and fractionation pre-treatment procedures on its gasification at 800°C. García-Ibáñez et al., (2004) evaluated the air gasification of olive cake in a 300 kW_{th} circulating fluidized bed (CFB) gasification installation (the lowest tested temperature was 780 °C). Vera et al. (2011, 2012, 2014) developed a comprehensive model able to describe the performance of a combined-cycle power plant based on gasification of olive oil industry residues. Finally, more recently, innovative co-gasification technologies have been analysed in works of Dogru and Erdem (2020) and Gomaa et al., (2020) using olive cake as feedstock. We focused on the gasification at lower temperature to minimize energy loss in the gasification. Gasification at elevated temperatures causes a large loss of chemical energy of the fuel (Hayashi et al., 2014). Temperatures below 700 °C were chosen, which is too low to drive gasification, but special arrangements of parallel/consecutive reactions can develop, minimizing the chemical energy loss. In addition, generally, the catalytic gasification is performed at relatively low temperatures (even lower than 700 °C) with a working temperature range depending on the type of precursors and catalysts used (Arauzo et al., 1994). Hence, in this context it is better to operate a gasification system at a low temperature range and this can

be realized by the application of an effective catalyst. For example, García et al. (1999) reported that the low temperature catalytic gasification process is a suitable and attractive choice to convert low-calorific value biomass waste into H₂ rich gas and to avoid the ash-related problems at high temperature such as sintering, agglomeration, decomposition, erosion, and corrosion.

As conclusion and as novelty, with the purpose to reduce energy loss and to assist the use of catalysts during the gasification in a single reactor (in-situ catalytic gasification), in the present work the gasification at temperatures lower than those encountered in normal practice were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials preparation

The material used in this study was olive cake provided by an olive oil industry of Jaén (Spain). The raw olive cake was sifted to an average particle diameter between 0.25 mm and 2 mm.

To prepare hydrolysed olive cake (HOC), a simple pre-treatment was performed. The raw olive cake (ROC) was pre-treated to remove the water soluble extracts and the tars precursors and compare gasification behaviour of ROC and HOC samples. The pre-treatment was performed in a jacketed glass reactor of 2 L coupled to a stirrer system of two double blades and connected to a thermostatic bath. The fixed operating conditions were: temperature of 30 °C, contact time of 1 h and solid/liquid ratio of 25% as in previous published work of authors (Gálvez-Pérez et al., 2019). In our previous work (Pérez et al., 2018), we

found that a good solubilization of sugars and antioxidants can be achieved, especially under soft conditions. Therefore, from an integral valorisation point of view, better utilization of this waste could be carried out if these operating conditions are selected.

The physico-chemical characterisation of the ROC and HOC samples is reported in Table 1. Some of the results was previously reported by Fernández-González et al., (2018); Gálvez-Pérez et al., (2019), Martín-Lara et al., (2019) and Quesada et al., (2018).

To prepare torrefied samples (TROC and THOC), both ROC and HOC were torrefied in a laboratory-scale tubular bed reactor designed for horizontal application (outer dimensions of 350 x 200 x 350 mm and inner tube diameter of 30 mm), within an electric oven (Naberthem RD 30/200/11) packed with 50 g of sample at the conditions of 250 °C and 30 min with a flow rate of N₂ of 200 L/h and a heating rate of 15 °C/min.

Finally, to prepare the metal-loaded samples, a solution of 500 mg/L of Ni and a solution of 500 mg/L of Zn were prepared by using the metal nitrates. Then, 50 g of the HOC was added to solutions in stirred beakers of 4 L for 4 h.

To determine the structural composition of biomass waste samples, a chemical extraction sequence was followed. Firstly, removal of soluble hot water extractives was performed according to the TAPPI T 257. At that point, a quantitative acid hydrolysis with diluted sulfuric acid (4%) at high pressure (2 atm), 121 °C and for an hour was performed.

Holocellulose was determined by HPLC by analyzing liquid aliquots and the lignin content from the weight of the solid obtained after hydrolysis.

To determine the Ca, K, Mg, Mn and Na elements of biomass waste samples the protocol described in the ISO 16967:2015 standard was applied. ISO 16967:2015 includes two parts and the Part A that describes the direct determination on the fuel was applied.

Table 1. Elemental, proximate and structural analysis of ROC and HOC. Data earlier published in Fernández-González et al., (2018); Gálvez-Pérez et al., (2019), Martín-Lara et al., (2019) and Quesada et al., (2018).

Analysis		ROC	HOC
Proximate analysis	% Moisture	6.7±0.5	4.5±0.3
	% Volatile matter (VM)	60.8±4.1	70.1±5.9
	% Ashes	10.4±0.5	3.1±0.4
	% Fixed carbon (FC)	22.2±1.7	22.3±1.4
	VM/FC ratio	2.8	3.1
Elemental analysis (dry basis)	% C	44.8±3.4	51.6±3.8
	% H	7.1±0.3	8.4±0.8
	% O	37.3±2.2	35.3±2.2
	% N	0.4±0.1	1.6±0.2
	C/H ratio	6.3	6.1
	O/C ratio	0.8	0.7
	O/H ratio	5.3	4.2
Structural composition	% Hollocellulose	32.7±2.5	28.8±3.2
	% Lignin	31.2±4.1	38.9±3.7
	% Ca	0.45±0.2	0.34±0.1

Determination of Ca, K, Mg, Mn and Na elements (direct determination on	% K	2.13±0.6	0.46±0.2
	% Mg	0.26±0.1	0.20±0.1
	% Mn	0.02±0.0	0.02±0.0
	% Na	0.01±0.0	0.01±0.0

2.2. Gasification experiments

Gasification was performed in the fixed-bed reactor described by duplicate. The solid material was placed in a stainless-steel mesh with a cylinder-shaped geometry. The thermal policy applied to heat up the biomass sample was the following: 1) The reactor was heated from room temperature until the experiment temperature under a continuous flow of air, at a heating rate of 3000 °C/h (50 °C/min), 2) when the reactor was at the operating temperature, the solid material was feed into the reactor maintaining the flow of air. The fixed-bed reactor is a semi-batch reactor, the gases continuously flowed through the reactor while, the solid was introduced at the initial time and it got out when the reaction time finished. To remove moisture and tars, the product gases passed through two ice bath condensers and a filter and then, the clean gas was analyzed using a semi-continuous gas analyser (MRU-Vario luxx, sampling frequency =0.05 Hz). The analyzer resolution is 0.01% for O₂, CO, and CO₂, and 1 ppm for CH₄ and H₂; the accuracy is 0.2% for O₂, the larger between ± 10 ppm or 2% reading for CO, the larger between ±0.3% or 2% reading for CO₂, the larger between ± 20 ppm or 2% reading for CH₄, and the larger between ± 5ppm or 5% reading for H₂ and the repeatability 1%FS. The overall amount of gas produced was calculated from a balance on the tracer gas (N₂), since both the constant flow rate of nitrogen fed into the reactor and its molar fraction in the gas stream analyzed were known (Policella et al., 2019).

A design of experiments with temperatures of 625, 650, 675 and 700°C and equivalence ratios of 0.14, 0.3 and 0.5 was carried out in order to study the link between gas composition and the operating conditions. The best conditions were chosen to perform the gasification of torrefied and metal-loaded olive cake samples. Table 2 summarizes the experimental set of gasification tests performed in this work.

The equivalence ratio was calculated as:

$$\text{Equivalence ratio} = \frac{m_{\text{oxygen,supplied}}}{m_{\text{oxygen,stoichiometric}}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$m_{\text{oxygen,supplied}}$ represents the mass of oxygen supplied to the reactor and $m_{\text{oxygen, stoichiometric}}$ the mass of oxygen needed for stoichiometric combustion conditions. So, the mass of oxygen (air) supplied was different for ROC and HOC samples since $m_{\text{oxygen,stoichiometric}}$ depend on elemental analysis of the material.

The yield of product gas was calculated as:

$$\text{Gas yield} = \frac{m_i}{m_{\text{biomass}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

where i is the individual gas component, m_i is the cumulated amount of each gas component obtained during gasification and calculated as an integral and m_{biomass} is the mass of biomass feed to the reactor. Flow rate is required for calculation and was obtained from the nitrogen balance (using the data value of volumetric fraction of N_2 in the product gas).

The cold gas efficiency (CGE) was defined as the ratio between the heating value of total produced gas and the heating value of the feed (solid sample) and was calculated as:

$$\text{CGE}(\%) = \frac{\text{LHV}_{\text{gas}} \cdot m_{\text{gas}}}{\text{LHV}_{\text{biomass}} \cdot m_{\text{biomass}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

where LHV_{gas} and $\text{LHV}_{\text{biomass}}$ are the lower heating value of the combustible gas (CO , CH_4 and H_2) and the biomass, respectively, and m_{gas} is the cumulative amount of gas obtained in the gasification reactor, respectively. The LHV_{gas} was calculated as follow:

$$\text{LHV}_{\text{gas}} = \sum y_i \cdot \text{LHV}_i \quad (\text{Eq. 4})$$

where y_i is the volumetric fraction and LHV_i is the lower heating value of each individual gas component (CO , CH_4 and H_2).

Table 2. Experimental set of gasification tests performed in this work.

	Temperature,	Equivalence	Material
Number of test	°C	ratio, ER	
1, 2	625	0.14	ROC
3, 4			HOC
5, 6		0.3	ROC
7, 8			HOC
9, 10		0.5	ROC
11, 12			HOC
13, 14	650	0.14	ROC
15, 16			HOC
17, 18		0.3	ROC
19, 20			HOC
21, 22		0.5	ROC
23, 24			HOC
25, 26			ROC

27, 28	675	0.14	HOC
29, 30		0.3	ROC
31, 32			HOC
33, 34		0.5	ROC
35, 36			HOC
37, 38	700	0.14	ROC
39, 40			HOC
41, 42		0.3	ROC
43, 44			HOC
45, 46		0.5	ROC
47, 48			HOC
49, 50		0.3	TROC
51, 52			THOC
53, 54			Ni-loaded HOC
55, 56			Zn-loaded HOC

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of operating temperature and equivalence ratio on char, tar and gas productions.

Table 3 shows the productions of char, tar and gas in function of operating temperature and equivalence ratio obtained in the gasification of both materials, ROC and HOC.

In general, gas yield (η_{gas}) increased with the increase of temperature and equivalence ratio. This behaviour is due to the increase in temperature in the reactor increases the rate of solid-gas reactions,

increasing the devolatilization of the material in the pyrolysis area and favouring cracking and reforming reactions of tars, as well as the gasification of the char obtained in the process, favouring the formation of gas. In addition, the increase in equivalence ratio promotes the oxidation of the material, obtaining as a result more gas.

Table 3. Productions of char, tar and gas in function of operating temperature and equivalence ratio obtained in the gasification of both materials, ROC and HOC.

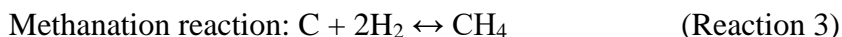
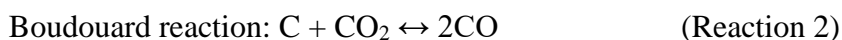
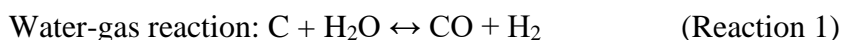
T, °C	Equivalence ratio, ER	HOC			ROC		
		η_{char}	η_{tar}	η_{gas}	η_{char}	η_{tar}	η_{gas}
625	0.14	23.8±1.9	35.6±4.8	40.6±3.2	23.4±2.2	32.2±2.6	44.4±3.6
	0.3	23.0±1.7	21.2±1.7	55.8±5.4	22.8±2.8	25.8±2.5	51.4±4.1
	0.5	24.2±1.9	12.2±2.0	63.6±6.1	22.6±1.8	17.6±1.4	59.8±5.8
650	0.14	28.1±2.5	27.7±2.5	44.2±3.8	20.0±2.6	30.4±2.4	49.6±5.0
	0.3	22.4±2.8	24.4±2.0	53.2±4.3	21.8±1.8	28.0±2.2	50.2±4.0
	0.5	21.2±2.7	12.8±2.0	66.0±5.1	18.0±1.4	24.2±2.9	57.8±5.6
675	0.14	25.8±2.1	25.6±2.1	48.6±3.9	24.0±2.9	31.0±5.2	45.0±3.6
	0.3	24.9±3.0	20.5±2.6	54.6±5.4	23.8±1.7	24.6±2.6	51.6±4.2
	0.5	22.5±1.9	8.3±1.7	69.2±5.7	21.6±2.4	17.2±1.5	61.2±5.9
700	0.14	23.8±2.5	26.0±2.1	50.2±4.0	26.0±2.7	26.8±2.8	47.2±4.8
	0.3	21.6±1.9	15.2±2.1	63.2±5.2	20.6±2.6	22.8±2.3	56.6±4.3
	0.5	21.6±1.7	8.2±0.9	70.2±6.5	23.6±1.9	11.6±1.9	64.8±5.2

The opposite performance was observed for tar yield (η_{tar}) that decreases with the increase of temperature and equivalence ratio. Similar behaviours in the variation of gas and tar yields in function of operating temperature and equivalence ratio were reported by other authors in their

works with other biomass (de Andrés et al., 2011; Manyà et al., 2006; Qin et al., 2010).

3.2. Effect of contact time on the molar composition of major gas components

Figures 1, 2 and 3 shows the volumetric composition of resulting gas as a function of gasification time for experiments performed with HOC (Figure 1 and 3) and ROC (Figures 2 and 3) at different equivalence ratio and operating temperatures. The general trends are shown clearly, notwithstanding some fluctuation in the measurements; we speculate these are the consequence of discontinuous volatiles release from a heterogeneous, porous matrix in its degradation. From these Figures we observe that the CO presents the highest volume fraction at all tested temperature and ER values. According to literature (Basu, 2010; Susastriawan et al., 2019) the sequence of the reaction rates are the water-gas reaction (which produces CO and H₂) > Boudouard reaction (which produces CO) > Methanation reactions (which produces CH₄).



An increase in concentration values of all analysed compounds (CO, CH₄ and H₂) was observed with the increase of gasification temperature from 600 to 700 °C; it may be justified by the increase in the rate of all the reactions involved in the gasification process, especially carbon oxidation, Boudouard, water gas and water-gas shift reactions.

Carbon oxidation reaction: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (Reaction 4)

Carbon oxidation reaction: $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ (Reaction 5)

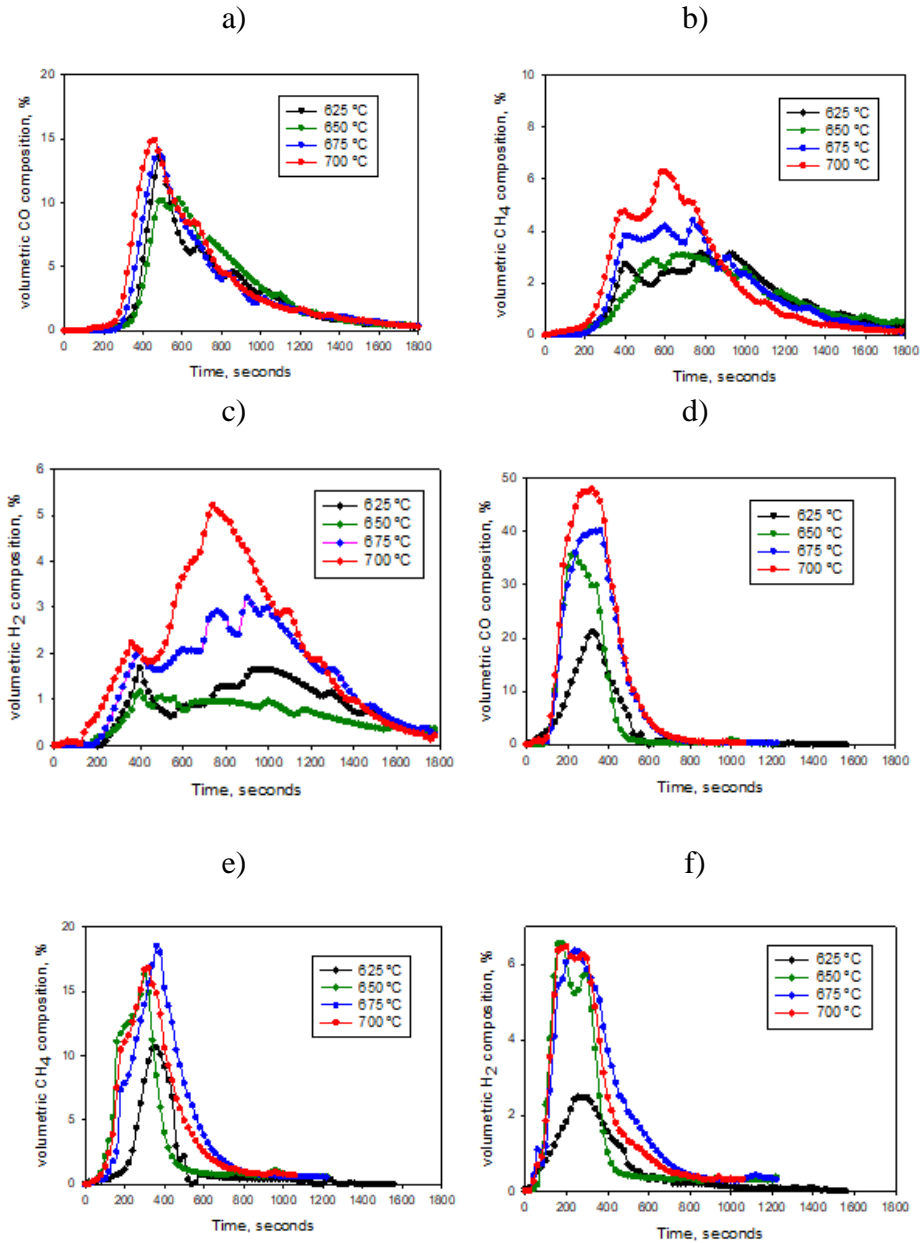
Water-gas shift reaction: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (Reaction 6)

The peak broadness of CO concentration near its maximum value changes with the ER and temperature. For example, at a temperature of 700 °C, maximum CO concentration was achieved at approximately 450, 300 and 290 seconds for equivalence ratios of 0.14, 0.3 and 0.5, respectively. A similar behaviour can be observed for other temperatures and products. However, the behaviour at low ER (0.14) is different; there is no peak of concentration, especially for H₂ and CH₄ gases.

With respect to temperature, for a fixed ER, there is generally little variation in the time at which the peak-broad of maximum concentration for a component occurs, but if it is different for each component and the concentration is different depending on the temperature. For example, for a ratio of 0.3 the maximum concentration peak occurs at 300 s for CO, 250 s for H₂, and about 350 s for CH₄. As for the composition the variation with temperature is important. Thus, CO varies from 21% to 48%; CH₄ varies from 12% to 17% and H₂ from 2.5% to 6.5%.

Comparing the hydrolyzed and raw materials, the time behaviour in all three components is very similar, with little changes in the times at which the maximums occur. The greatest variation was observed with the volumetric concentration of the different gases depending on the temperature. As discussed above, while maximum concentration of CO for HOC fluctuated from 21% to 48% as a function of temperature, in the ROC the change on maximum CO concentration changed between

15% and 28%. Similarly, the changes on maximum CH₄ concentrations vary from 11% to 14% for ROC, however, higher CH₄ concentrations were found for HOC (12-17%) and, finally, maximum H₂ concentration fluctuated from 4% to 13% for ROC.



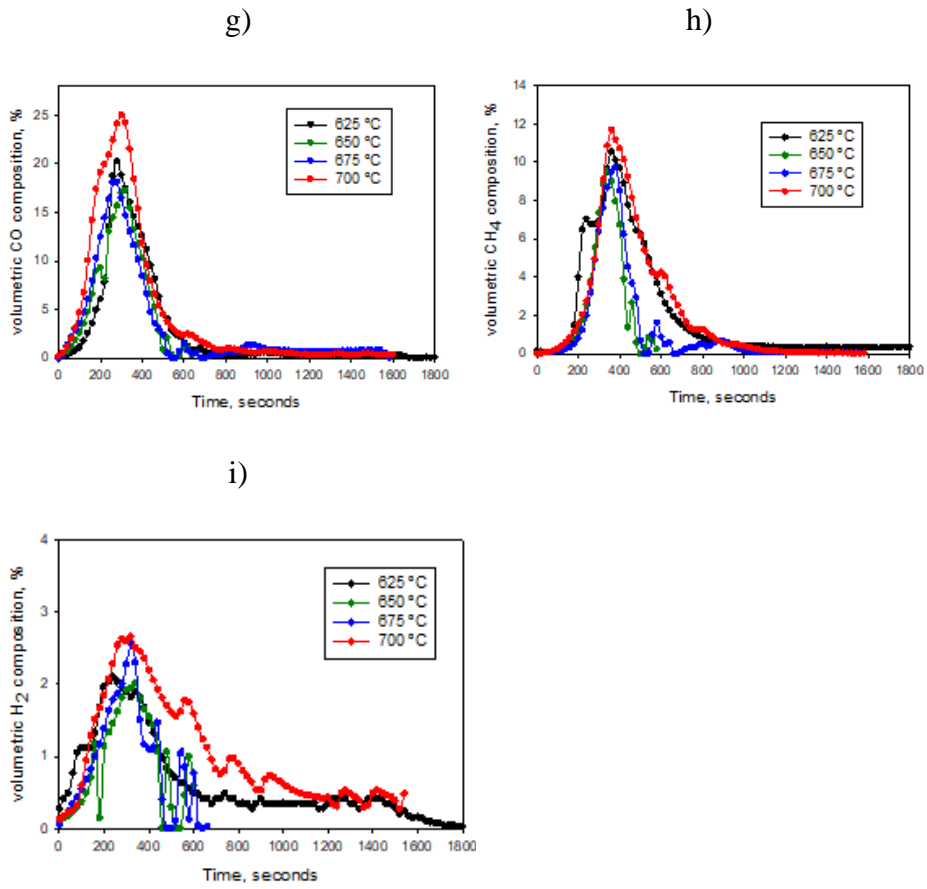
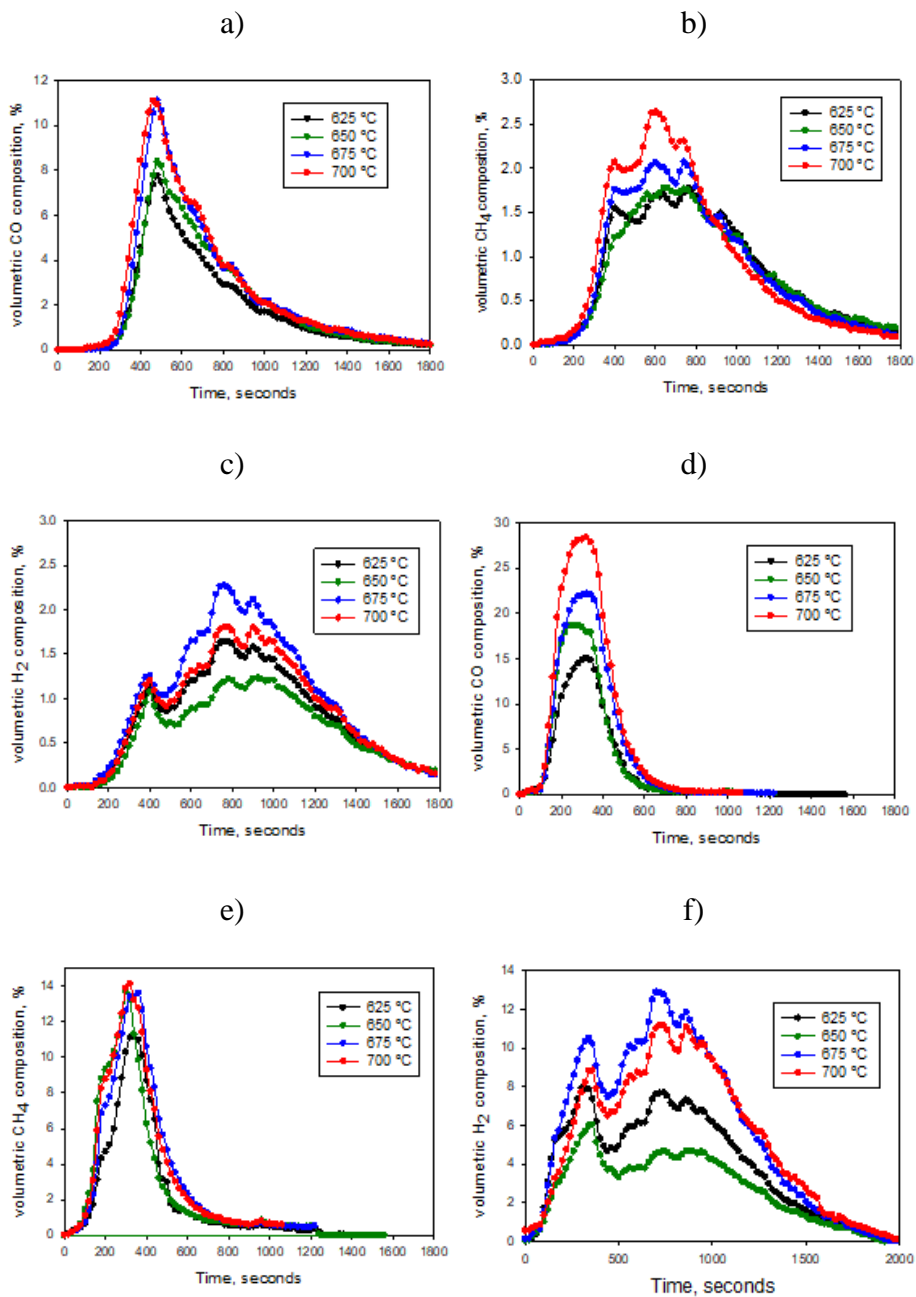


Figure 1. Volumetric composition of resulting gas in function of gasification time for experiments performed with HOC at different equivalence ratios. a) ER = 0.14; CO component; b) ER = 0.14; CH₄ component; c) ER = 0.14; H₂ component; d) ER = 0.30; CO component; e) ER = 0.30; CH₄ component; f) ER = 0.30; H₂ component; g) ER = 0.50; CO component; h) ER = 0.50; CH₄ component; i) ER = 0.50; H₂ component.



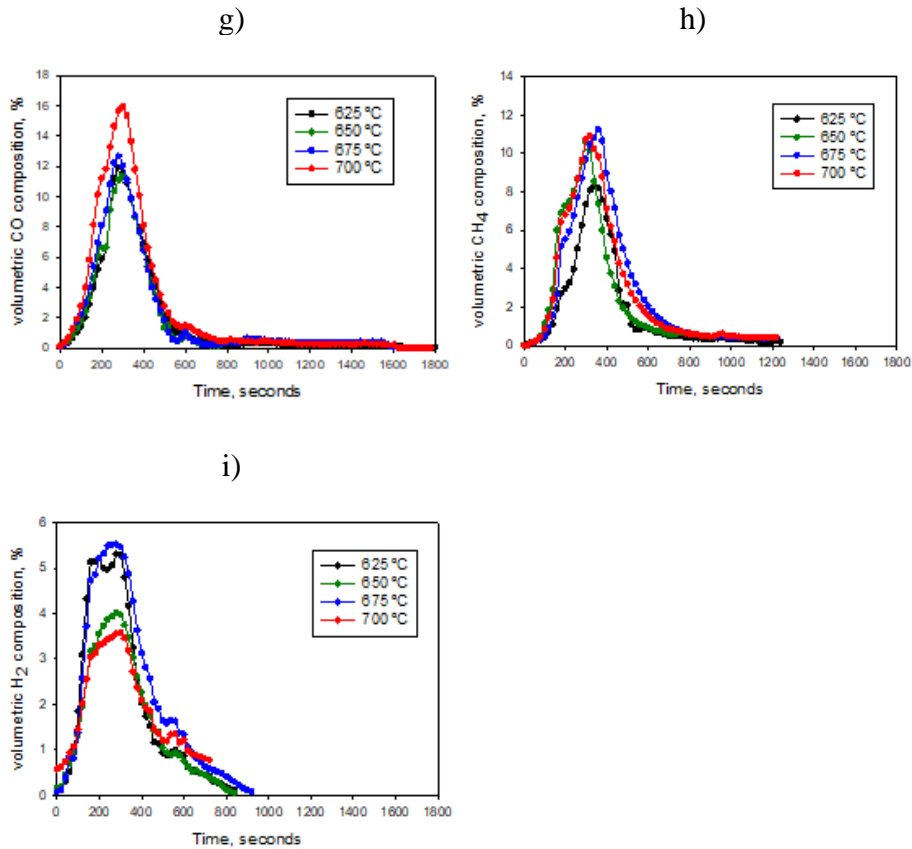


Figure 2. Volumetric composition of resulting gas in function of gasification time for experiments performed with ROC at different equivalence ratios. a) ER = 0.14; CO component; b) ER = 0.14; CH₄ component; c) ER = 0.14; H₂ component; d) ER = 0.30; CO component; e) ER = 0.30; CH₄ component; f) ER = 0.30; H₂ component; g) ER = 0.50; CO component; h) ER = 0.50; CH₄ component; i) ER = 0.50; H₂ component.

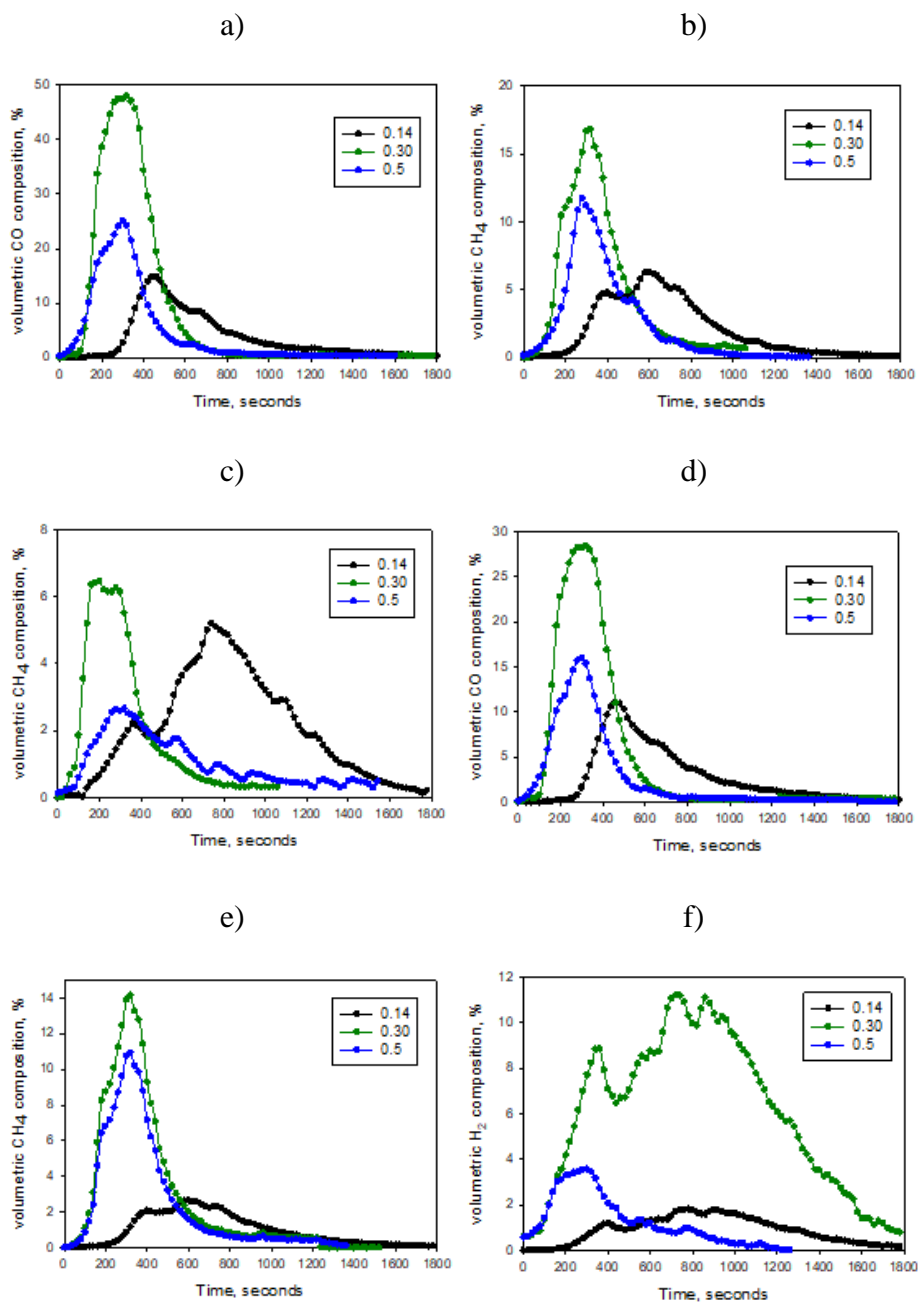


Figure 3. Volumetric composition of resulting gas in function of gasification time for experiments performed with HOC and ROC at 700 °C and at different equivalence ratios. a) HOC; CO component; b) HOC; CH₄ component; c) HOC; H₂ component; d) ROC; CO component; e) ROC; CH₄ component; f) ROC; H₂ component.

Also, the molar ratio of CO/H₂ in function of operating time of all gasification tests has been calculated and data are presented as a Figure in Supplementary Material. Quite high CO/H₂ ratios were obtained, due to the large CO production compared to H₂. The CO/H₂ molar ratio shows a maximum in all experiments at about 200-600 s, producing a CO/H₂ molar ratio different for each operating temperature and equivalence ratio. According to these results, the gas produced by gasification of olive cake reported here would require supplemental hydrogen addition for its use in the production of methanol or the production of synthetic fuels through Fischer-Tropsch synthesis since for these applications CO/H₂ ratios in the range of 0.25 to 1 would be required.

3.3. Effects of temperature and equivalence ratio (ER) on the yields of major fuel components of the gas

The results on the yields of major fuel components of the gas (CO, CH₄ and H₂) as a function of the operating temperature and equivalence ratio are shown in Table 4 for both raw and hydrolysed samples.

At lower temperatures, and especially at low equivalence ratio of 0.14, the CO, CH₄ and H₂ yields were particularly small, for both raw and hydrolysed samples.

Likely, the reactions of formation of these species are not sufficiently active at low temperatures (Huang et al., 2019) and at too low oxygen concentrations. At low temperatures and oxygen concentrations, the main gaseous products were heavier hydrocarbons derived from the direct cracking of solid samples (Policella et al., 2019).

Table 4. CO, CH₄ and H₂ yields obtained for each material as a function of reactor temperature and equivalence ratio.

T, °C	Equivalence ratio, ER	HOC			ROC		
		Y _{CO}	Y _{CH4}	Y _{H2}	Y _{CO}	Y _{CH4}	Y _{H2}
625	0.14	2.6±0.3	0.7±0.1	0.1±0.0	2.1±0.4	0.4±0.1	0.1±0.1
	0.3	17.6±0.2	3.5±0.1	0.2±0.1	11.2±0.4	4.1±0.5	0.5±0.1
	0.5	9.8±0.3	3.0±0.2	0.2±0.1	6.8±0.3	2.0±0.3	0.2±0.1
650	0.14	2.7±0.4	0.7±0.2	0.0±0.0	2.3±0.3	0.5±0.2	0.1±0.0
	0.3	18.9±0.6	4.2±0.4	0.3±0.1	12.3±0.2	3.0±0.3	0.4±0.1
	0.5	9.9±0.5	2.0±0.3	0.1±0.1	6.9±0.4	1.4±0.2	0.2±0.1
675	0.14	3.5±0.4	0.8±0.2	0.1±0.1	2.9±0.3	0.8±0.2	0.1±0.0
	0.3	26.0±0.8	5.6±0.4	0.3±0.1	15.1±0.7	4.3±0.5	0.6±0.1
	0.5	11.6±0.6	2.5±0.3	0.2±0.1	7.9±0.6	2.1±0.4	0.3±0.1
700	0.14	5.3±0.3	1.1±0.1	0.1±0.0	3.7±0.5	0.5±0.1	0.1±0.0
	0.3	37.1±0.9	7.6±0.2	0.5±0.2	21.4±0.7	6.6±0.3	1.1±0.2
	0.5	16.8±0.7	3.5±0.1	0.2±0.0	10.4±0.5	3.9±0.4	0.2±0.0

CO, CH₄ and H₂ increased as reactor temperature increases. This increase on fuel components yields is mainly due to the enhancement of gasification reactions and the char conversion at high temperatures. It is consistent with the fact that Boudouard reaction and water-gas are enhanced at higher temperatures due to their endothermicity with heat of reaction of 172 kJ/mol and 131 kJ/mol, respectively (Policella et al., 2019). Also, an increase of temperature improves the reactivity of the solid and the quantity of available active sites for gasification reactions (Chew et al., 2020a, 2020b).

The CO yield increased from 17.55 at 625 °C to 37.11 at 700 °C (an increase of 111.5%) at an equivalence ratio of 0.3. Similarly, the yields of the CH₄ and H₂ components increased from 3.54 and 0.22 to 7.56 and 0.46, respectively with rise of temperature from 625 °C to 700 °C, at the same equivalence ratio. The low CH₄ yield is additionally consistent with the low H₂ yield since CH₄ is a product of the exothermic reaction of the solid carbon with H₂ (reaction 3). But methane is also produced by the homogenous endothermic reaction (methane steam reforming reaction).



Similar effect of the gasification temperature was observed for CO and H₂ composition in literature (Li and Chen, 2018; Rodrigues et al., 2017). However, concerning CH₄ literature reports that the content of CH₄ usually does not change significantly with the variation of temperature or shows only a marginal increase (Bach et al., 2019; Lahijani and Zainal, 2011; Lapuerta et al., 2008; Rodrigues et al., 2017). Others (Haryanto et al., 2009; Pinto et al., 2002) reported that CH₄ content shows a slightly decrease with the rise in temperature due to the promotion of cracking and reforming reactions. Zhao et al., (2010) found that CH₄ content of gas produced by air gasification of sawdust increased with temperature reaching a maximum of 3.33% when the reaction temperature was 800 °C, then, CH₄ composition decreased to 1.55% when the reaction temperature increased to 1000 °C. The differences with the results reported in the present work, could be due to the different interval of temperature; here temperatures lower than 700 °C are investigated.

The main difference between gasification of ROC and HOC samples were the higher yields of gas fuels in HOC sample. In our results, gasification of HOC sample resulted in a better gas composition. For example, CO yield was increased between 1.2 and 1.7 times in comparison to ROC when HOC was gassified. This is likely due to the higher lignin content of the hydrolysed sample providing modifications of solid sample towards better hydrocarbon composition as Table 1 reports.

The ER is a key parameter in the gasification process. It has a great influence on yields of major gas products. Higher CO, CH₄ and H₂ yield were obtained for an ER of 0.3. At an ER of 0.14, an inadequate gasification was achieved since more tar formation and high char content in the ashes were detected (data measured but here not reported). It is a consequence of a lower amount of gasification agent. However, at an ER of 0.5, the complete combustion of the samples was approached, proved by a higher amount of H₂O and CO₂ and decreasing CO, CH₄ and H₂ yields. Both, very low and very high ER decreased gas quality and consequently the process efficiency (Abdelrahim et al., 2020).

3.4. Effect of temperature and equivalence ratio on the cold gas efficiency (CGE)

Figure 4 shows the CGE of gasification process as a function of the operating temperature and equivalence ratio for gasification test performed with HOC (a and b) and ROC (c and d) samples. The CGE represents the fraction of the energy content in biomass samples transferred to the produced gas (Rodrigues et al., 2017). In general, the CGE increased as the reactor temperature increased with exception of

tests performed at an equivalence ratio of 0.14 that provided a practically constant energy yield (lower than 7%). The highest CGE was found to be 44.3% and 38.5% for HOC and ROC, respectively at 700 °C and at an equivalence ratio of 0.3. The findings and the obtained values for CGE agrees with other available in the literature for air gasification of comparable biomasses.

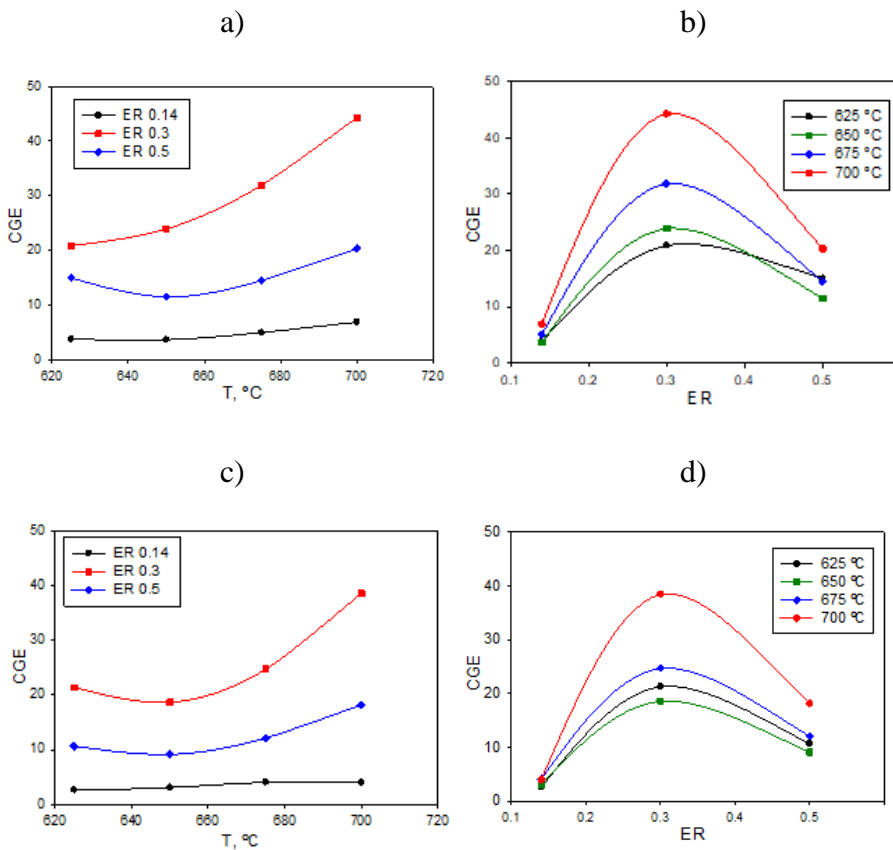


Figure 4. Cold gas efficiency as a function of the operating temperature and equivalence ratio for gasification tests performed with HOC (a and b) and ROC (c and d).

Abdelrahim et al., (2020) reported a simulated efficiency between 30 and 35% for treated sewage sludge gasified at a fixed

temperature of 780 °C and at different ER between 0.1 and 0.5. Also, Hernandez et al., (2010) found that during gasification of a mixture of biomass and coal, cold gas efficiency increased from 15 to 28% with the increase of temperature from 750 °C to 1050 °C. Other authors have attributed the increase in CGE to the increase in CO and H₂ contents and yield of gas with the increased of temperature as it reported above (Taba et al., 2012).

3.5. Effect of temperature and equivalence ratio (ER) on the maximum lower heating value (LHV_{max}).

Table 5 reports the LHV_{max} of product gas obtained for each material as a function of reactor temperature and equivalence ratio and time at which the LHV_{max} was achieved and the LHV (based on the cumulated composition). Results somehow mirror the yields of gas fuels, reported in Table 2. The maximum LHV of the product gas changed from 2.0 to 10.0 MJ/Nm³ and from 1.5 to 8.1 MJ/Nm³ for hydrolysed and raw material, respectively. The maximum values were obtained at approximately 460-520 s, 280-360 s and 280-320 s for equivalence ratios of 0.14, 0.3 and 0.5, respectively. For all operating temperatures and both materials, the higher LHV_{max} values were obtained for an equivalence ratio of 0.3. Finally, if HOC and ROC are compared, some differences were observed on LHV_{max}, in general better results were achieved for hydrolysed sample, although at some specific operating conditions (i.e. at 675 °C and at an ER of 0.5) better results could be observed for raw material, however, it is important to highlight that Table 3 shows the maximum value of lower heating value obtained during all operating time, but good yields of major gas components and CGE were achieved

for HOC as was commented in sections 3.2. and 3.3 and consequently higher LHV was observed for hydrolysed sample.

The LHV_{max} of the gas generated in the gasification of olive cake at low temperatures was comparatively similar to those reported in literature in the air gasification of other biomasses.

Table 5. Lower heating values (LHV) and maximum lower heating values (LHV_{max}) of product gas obtained for each material as a function of reactor temperature and equivalence ratio and time at which the LHV_{max} was achieved.

Temperature, °C	Equivalence ratio, ER	HOC			ROC		
		Time, s	LHV_{max} MJ/m ³ N	LHV MJ/m ³ N	Time, s	LHV_{max} MJ/m ³ N	LHV MJ/m ³ N
625	0.14	480	2.2	1.0±0.1	480	1.5	0.6±0.1
	0.3	320	4.6	2.2±0.4	320	5.9	2.6±0.2
	0.5	280	4.0	1.4±0.2	300	4.2	1.4±0.1
650	0.14	500	2.0	0.9±0.2	480	1.5	0.6±0.1
	0.3	280	7.8	2.4±0.3	300	5.8	2.1±0.2
	0.5	320	3.8	1.3±0.1	300	4.0	1.3±0.1
675	0.14	500	2.8	1.3±0.1	480	1.9	0.8±0.1
	0.3	360	8.9	4.3±0.5	340	8.0	4.0±0.4
	0.5	320	3.6	1.7±0.3	300	4.5	1.5±0.2
700	0.14	520	3.2	1.7±0.2	460	2.0	0.8±0.2
	0.3	300	10.0	4.8±0.4	340	8.1	3.8±0.3
	0.5	320	5.0	1.9±0.2	300	4.5	1.6±0.2

Sarkar et al., (2014) reported LHVs of the gas from the air gasification of switchgrass to be between 4.28 and 4.47 MJ/Nm³,

depending on the temperature (700, 800 and 900 °C), indeed much higher than that used here. Gao et al., (2012) studied the air gasification of pine sawdust in an updraft biomass gasifier combined with a porous ceramic reformer and found LHVs in the range of 6.22-7.71 MJ/Nm³. Zhao et al., (2010) evaluated the air gasification of sawdust in an entrained-low reactor and reported LHV between 3.94 and 5.51 MJ/Nm³ at 700 °C. In addition, it is important to remark that C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ and others fuels in the gas were not measured and, therefore, not accounted in the calculation of LHV in our study, that becomes a lower estimate of the true LHV_{max}. Also, the cumulative values of LHV that we measured at an equivalence ratio of 0.3 and at temperatures of 675°C and 700 °C largely offset those previously reported, suggesting that olive cake is a promising raw material for gasification at low temperatures.

3.6. Effect of torrefaction of hydrolyzed olive cake (HOC) on its gasification

Table 6 lists the proximate and ultimate analysis, and the content of inorganic elements of the torrefied materials. The torrefaction is expected to improve solid properties, reducing the moisture and the volatile matter content and increasing the fixed carbon content. Particularly, the volatile matter-fixed carbon ratio reduced from 3.14 to 1.14, and 2.75 to 1.06 when torrefaction was applied to either HOC or ROC, respectively. The decrease in volatile matter content is mainly caused by the volatilisation of light volatiles (Chew et al., 2020b). The increase in the ash content comes from the “concentration effect” since the inorganic minerals that constitute the ash are non-volatile (Shao et al., 2019). Concerning elemental composition, torrefaction increased the carbon content and decreases the hydrogen and oxygen content of the

biomass. Particularly, C/H ratio changed from 6.12 to 8.59 and 6.31 to 8.60 when torrefaction was applied to HOC and ROC, respectively. However, no distinguishable trend can be observed on the nitrogen content before and after the torrefaction, suggesting that N is bound to fewer volatile species.

Table 6. Elemental and proximate analysis of the TROC and THOC.

Analysis		TROC	THOC
Proximate analysis	% Moisture	5.5±0.5	3.8±0.3
	% Volatile matter (VM)	41.8±2.4	49.0±5.0
	% Ashes	13.2±1.2	4.1±0.6
	% Fixed carbon (FC)	39.5±3.6	43.2±4.7
	VM/FC ratio	1.1	1.1
Elemental analysis	% C	53.6±5.6	62.6±5.9
	% H	6.2±0.2	7.3±0.8
	% O	26.0±2.4	24.1±3.0
	% N	1.0±0.1	1.9±0.3
	C/H ratio	8.6	8.6
	O/C ratio	0.5	0.4
	O/H ratio	4.2	3.3

Table 7 shows the effects of torrefaction on the product gas composition and CGE. The main difference between non-torrefied and torrefied samples was observed on CO and CH₄ yields and CGE. At the same operating conditions, different behavior was observed for ROC and HOC, although torrefaction of both materials decreased the H₂ yield while increased the CH₄ yield. The CH₄ yield is always quite limited compared to CO. Torrefaction increases it, by a small amount for HOC, significantly for ROC. We believe that the presence of a higher amount

of ashes in torrefied material may support catalytic methanation of CO and CO₂ via the exothermic reaction $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. The inorganic species (i.e., Na, K, Mg and Ca) are reported as active catalysts during gasification (Nanou, 2013). However, CO yield showed a contrary effect. As an example, gasification of TROC and THOC showed an increase by 14.12% and a decrease by 13.04% in the CO yields, respectively. These results are in good agreement with other researchers (Bach et al., 2019; Kuo et al., 2014). Bach et al., (2019) investigated the behaviors of raw and torrefied spruce wood on steam gasification and found increases of 2.08–2.70 vol% and 1.06–1.21 vol% in the CO and CH₄ contents. Also, decreases on H₂ of 2.40–2.77 vol% were reported by these authors. Others (Sarkar et al., 2014) reported H₂ and CO yields from the torrefied samples lower than those from ROC. These changes on product gas composition are because of changes in the elemental and proximate composition of the solid after torrefaction, which could modify the gasification reactions equilibrium. The higher C/H ratio and fixed carbon content and the lower O/C ratio and VM/FC ratio) can favor the Boudouard and partial oxidation of char ($\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$) and consequently the production of CO as it was also reported by Bach et al., (2019). But also, the torrefaction can decrease the CO yield because oxygen-containing volatiles such as CO are released during torrefaction (Couhert et al., 2009; Prins et al., 2005).

The CGE remained practically constant (hydrolyzed) or largely increased (raw), compared to non-torrefied samples. In details, the CGE almost doubled (from 26.20% to 54.54%) after torrefaction, for ROC, and remained practically constant for HOC. This result points out that,

in some cases, torrefaction can be favorable for the energy efficiency on gasification in a fixed bed reactor.

Table 7. CO, CH₄ and H₂ yields and CGE obtained for each material (torrefied, metal-loaded and control) when gasification was performed at a temperature of 700 °C and an ER of 0.3.

	Y _{CO}	Y _{CH₄}	Y _{H₂}	CGE
HOC	37.11±2.6	7.56±0.5	0.46±0.1	54.3±4.8
THOC	32.27±3.2	8.75±0.7	0.18±0.1	53.1±3.1
Ni-loaded HOC	19.33±1.4	5.18±0.3	0.50±0.1	28.6±2.5
Zn-loaded HOC	22.69±1.9	6.09±0.6	0.50±0.1	33.5±3.2
ROC	21.39±1.5	6.56±0.5	1.05±0.1	26.2±2.8
TROC	24.41±1.9	12.81±0.8	0.59±0.1	54.5±3.2

However, it is important to highlight that torrefaction requires additional energy than conventional, non-thermal dewatering process; consequently, further energetic analysis on the global energy efficiency is required. Some Authors also found that the effect of torrefaction on the CGE was significant, since it improved notably (Bach et al., 2019; Prints et al., 2006). However, others (Chew et al., 2020a) found that CGE decreased or increased with torrefaction as a function of operating conditions and gasifying agent.

3.7. Gasification of olive cake used as biosorbent

When the materials (both hydrolyzed and raw solids) were used previously as adsorbents of nickel and zinc in wastewater treatment, some important differences were found on major gas components yield and CGE, as shown in Table 5. Also, volumetric composition of resulting

gas in function of gasification time for experiments performed at 700 °C and at an equivalence ratio of 0.3 with HOC, THOC, ROC, TROC, Ni-loaded HOC and Zn-loaded HOC is presented in Figure 5. In details, CO yields decreases notably, especially with the material loaded with Zn, obtaining a much lower value than that obtained with hydrolyzed solid. Likewise, CGE decreases significantly since it is directly related to the composition of the gas and, therefore, with the decrease in CO yield. This may be due to the fact that during the adsorption process, a solubilisation of soluble compounds with high carbon content occurs that modifies the composition of the gas obtained in the gasification process. Although the use of catalysts for biomass gasification has been extensively studied, there are very few references to the study of the gasification of an exhausted biosorbent. Sutton et al., (2001) carry out a review of the use of catalysts in biomass gasification processes. These authors indicate that the use of a metal as a catalyst directly added to the biomass by wet impregnation or dry mixing, increases the gasification rate reducing the methane content and, depending on the metal, also of CO. These authors show results indicating that the use of Zn increases the H₂ content of the gas by up to eight times, while significantly decreasing the content of CH₄ or CO. Also, Iáñez-Rodríguez et al., (2019) revealed that the impregnation of olive tree pruning with nickel modified the thermal decomposition of the material, increasing the mass loss rate and the amount of gases emitted during the process.

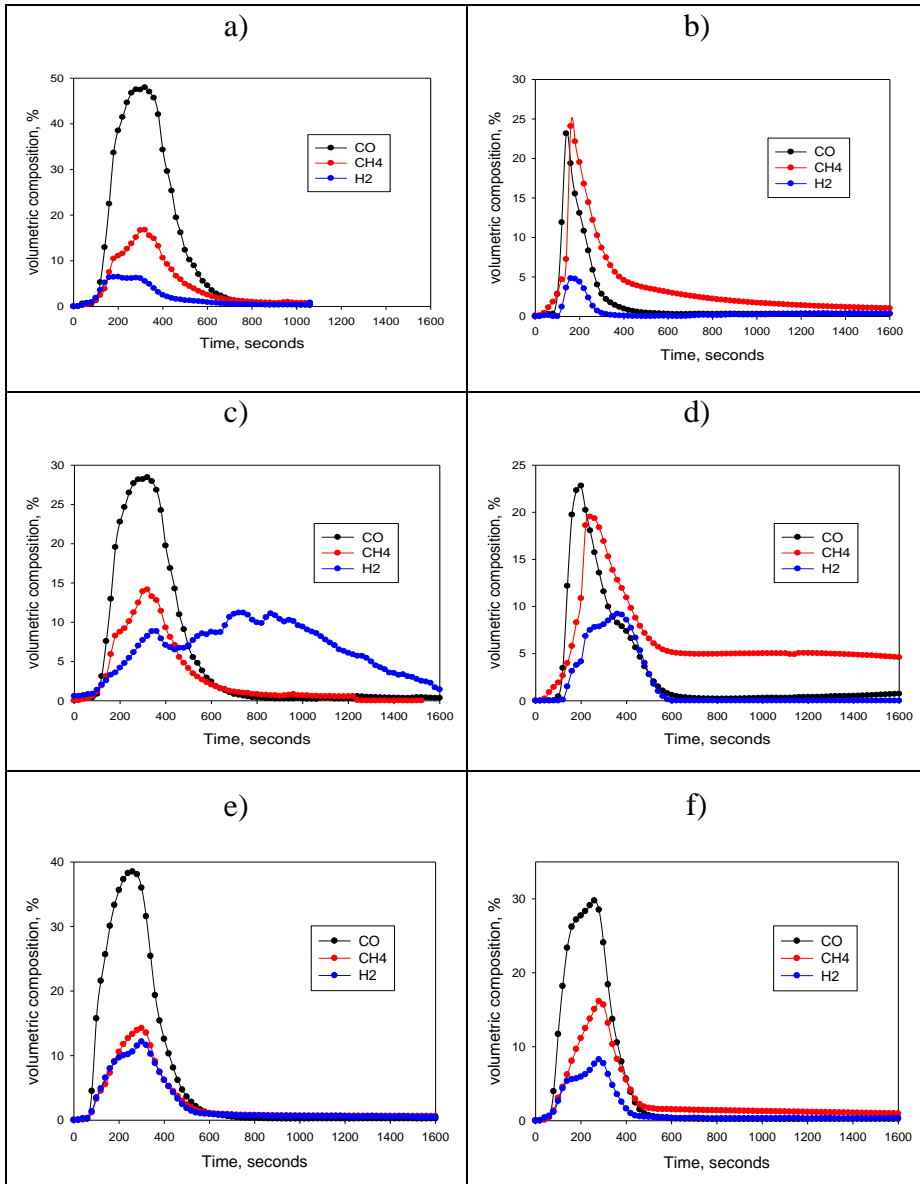


Figure 5. Volumetric composition of resulting gas in function of gasification time for experiments performed at 700 °C and at an equivalence ratio of 0.3 with a) HOC, b) THOC, c) ROC, d) TROC, e) Ni-loaded HOC and f) Zn-loaded HOC.

4. CONCLUSIONS

In this research, hydrolyzed and raw olive cake solids were evaluated to produce a fuel gas by gasification at low temperature. Particularly, the impact on gasification behavior of temperature, equivalence ratio, contact time, torrefaction and use as adsorbent prior to gasification were studied.

At lower temperature, and especially at low equivalence ratio of 0.14, the CO, CH₄ and H₂ yields were particularly small, from both raw and hydrolysed samples. CO, CH₄ and H₂ increased with reactor temperature, mainly due to the enhancement of gasification reactions and the char conversion at high temperatures. The ER had a great influence on the results of gas yields of major gas components. Better gasification behavior was obtained for an ER of 0.3, between the minimum, 0.14, and maximum, 0.5, considered. The maximum LHV of the product gas changed from 2 to 10 MJ/Nm³ and from 1.5 to 8.1 MJ/Nm³ for hydrolysed and raw material, respectively. In general, better fuel production was obtained for hydrolysed sample. Finally, gasification of the torrefied samples promoted the CO and CH₄ formation, enhancing the CGE. After torrefaction, volatile matter and moisture contents decreased while fixed carbon increased. The results suggest that torrefaction combined with gasification is an appropriate technology for both hydrolyzed and was olive cake.

ACKNOWLEDGEMENTS

All authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness for financial support received (Project CTM2016-75977-R).

REFERENCES

- Abdelrahim, A., Brachi, P., Ruoppolo, G., Di Fraia, S., Vanoli, L., 2020. Experimental and numerical investigation of biosolid gasification: Equilibrium-based modelling with emphasis on the effects of different pretreatment methods. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59, 299-307. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03902>.
- Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C., Tung, K.L., 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology* 160, 57-66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>.
- Abu, H., Hussam, Q., 2016. Selection of management option for solid waste from olive oil industry using the analytical hierarchy process. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 18, 177-185. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0321-3>.
- Al-Anber, Z.A., Al-Anber, M.A.S., 2008. Thermodynamics and kinetic studies of iron(III) adsorption by olive cake in a batch system. *Journal of the Mexican Chemical Society* 52, 108-115.
- Arauzo, J., Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D. S., 1994. A new catalysts for the catalytic gasification of biomass. *Energy Fuels*, 8, 1192–1196.
- Arvelakis, S., Gehrman, H., Beckmann, M., Koukios, E.G., 2003. Agglomeration problems during fluidized bed gasification of olive-oil residue: Evaluation of fractionation and leaching as pre-

treatments. *Fuel* 82, 1261-1270. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00013-9).

Bach, A.V., Nguyen, D.D., Lee, C.J., 2019. Effect of torrefaction on steam gasification of biomass in dual fluidized bed reactor - a process simulation study. *BioEnergy Research* 12, 1042-1051.

Basu P., 2010. Biomass gasification and pyrolysis. Practical design. Elsevier Inc.

Borello, D., Caprariis, B. De, Filippis, P. De, Di, A., Marchegiani, A., Marco, A., Shah, N., 2015. Thermo-Economic Assessment of a olive pomace Gasifier for Cogeneration Applications. *Energy Procedia* 75, 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.325>.

Casanova-Peláez, P.J., Palomar-Carnicero, J.M., Manzano-Agugliaro, F., Cruz-Peragón, F., 2014. Olive Cake Improvement for Bioenergy: the Drying Kinetics Olive Cake Improvement for Bioenergy: the Drying Kinetics. *International Journal of Green Energy* 12, 559-569. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880347>.

Chew, J.J., Soh, M., Sunarso, J., Yong, S.T., Doshi, V., Bhattacharya, S., 2020a. Gasification of torrefied oil palm biomass in a fixed-bed reactor: Effects of gasifying agents on product characteristics. *Journal of the Energy Institute* 93, 711-722. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.05.010>.

Chew, J.J., Soh, M., Sunarso, J., Yong, S.T., Doshi, V., Bhattacharya, S., 2020b. Isothermal kinetic study of CO₂ gasification of torrefied oil

- palm biomass. *Biomass and Bioenergy* 134, 105487. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105487>.
- Couhert, C., Salvador, S., Commandré, J.M., 2009. Impact of torrefaction on syngas production from wood. *Fuel* 88, 2286-2290. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.003>.
- De Andrés, J.M., Narros, A., Rodríguez, M.E., 2011. Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst. *Fuel Processing Technology* 92, 433-440. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.006>.
- De la Casa, J.A., Castro, E., 2014. Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Construction and Building Materials* 61, 320-326. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.026>.
- Dogru, M., Erdem, A., 2020. Autothermal fixed bed updraft gasification of olive pomace biomass and renewable energy generation via organic rankine cycle turbine green energy generation from waste biomass in the Mediterranean region. *Johnson Matthey Technology Review* 64, 119-134. <https://doi.org/10.1595/205651320X15746781209529>.
- Doyurum, S., Celik, A., 2006. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *Journal of Hazardous Materials* 138, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.071>.
- Felizón, B., Fernández-Bolaños, J., Heredia, A., Guillén, R., 2000. Steam-explosion pretreatment of olive cake. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 15-22. <https://doi.org/10.1007/s11746-000->

0003-y.

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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.124>.

Fernández-Pereira, C., Casa, J.A. De, Gómez-Barea, A., Arroyo, F., Leiva, C., Luna, Y., 2011. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90, 220–232. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.057>.

Fernando, A., Monteiro, S., Pinto, F., Mendes, B., 2009. Production of biosorbents from waste olive cake and its adsorption characteristics for Zn²⁺ ion. *Sustainability* 1, 277-297. <https://doi.org/10.3390/su1020277>.

Gálvez-Pérez, A., Pérez, A., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., 2019. Integral exploitation from olive cake for energy production in a biorefinery scheme. *Process Safety and Environmental Protection* 131, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.09.010>.

García, L., Salvador, M.L., Arauzo, J., Bilbao, R., 1999. Catalytic steam gasification of pine sawdust. Effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition. *Energy Fuels*, 13, 851–859. <https://doi.org/10.1021/ef980250p>.

García-Ibañez, A., Cabanillas, A., Sánchez, J.M., 2004. Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidized bed reactor. Preliminary results. *Biomass & Bioenergy*, 27 (2), 183–

194. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.11.007>.
- Gao, N., Li, A., Quan, C., Qu, Y., Mao, L., 2012. Characteristics of hydrogen-rich gas production of biomass gasification with porous ceramic reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 9610-9618. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.069>.
- Gomaa, M.R., Mustafa, R., Al-Dmour, N., 2020. Solar thermochemical conversion of carbonaceous materials into syngas by co-gasification. *Journal of Cleaner Production* 248, 119185. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119185>.
- González, J.F., Román, S., Engo, G., Encinar, J.M., Martínez, G., 2011. Reduction of tars by dolomite cracking during two-stage gasification of olive cake. *Biomass and Bioenergy* 35, 4324-4330. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.08.001>.
- González-Vázquez, M.P., García, R., Pevida, C., Rubiera, F., 2017. Optimization of a Bubbling Fluidized Bed Plant for Low-Temperature Gasification of Biomass. *Energies* 10, 306. <https://doi.org/10.3390/en10030306>.
- Haryanto, A., Fernando, S.D., Pordesimo, L.O., Adhikari, S., 2009. Upgrading of syngas derived from biomass gasification: a thermodynamic analysis. *Biomass Bioenergy*, 33, 882-889. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.01.010>.
- Hayashi, J.-i., Kudo, S., Kim, H.-S., Norinaga, K., Matsuoka, K., Hosokai, S., 2014. Low-temperature gasification of biomass and lignite: Consideration of key thermochemical phenomena, rearrangement of reactions, and reactor configuration *Energy Fuels*,

28, 4-21. <https://doi.org/10.1021/ef401617k>.

Hernandez, J.J., Aranda-Almansa, G., Serrano, C., 2010. Co-gasification of biomass wastes and coal-coke blends in an entrained flow gasifier: an experimental study. *Energy Fuel*, 24, 2479-2488. <https://doi.org/10.1021/ef901585f>.

Huang, J., Qiao, Y., Wei, X., Zhou, J., Yu, Y., Xu, M., 2019. Effect of torrefaction on steam gasification of starchy food waste. *Fuel* 253, 1556-1564. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.142>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.07.002>.

Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. *Energy Conversion and Management* 105, 746-755. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.031>.

Keller, C., Ludwig, C., Davoli, F., Wochele, J., 2005. Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metals phytoextraction. *Environmental Science and Technology* 39, 3359-3367. <https://doi.org/10.1021/es0484101>.

Konstantinou, M., Kolokassidou, K., Pashalidis, I., 2007. Sorption of Cu(II) and Eu(III) ions from aqueous solution by olive cake. *Adsorption* 13, 33-40. <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9007-7>.

- Kuo, P.C., Wu, W., Chen, W.H., 2014. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. *Fuel* 117, 1231–1241. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.125>.
- Lahijani, P., Zainal, Z.A., 2011. Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: performance and agglomeration study. *Bioresource Technology* 102, 2068-2076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.101>.
- Lapuerta, M., Hernández, J.J., Pazo, A., López, L., 2008. Gasification and co-gasification of biomass wastes: effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel Processing Technology* 89, 828-837. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.02.001>.
- Li, Y.H., Chen, H.H., 2018. Analysis of syngas production rate in empty fruit bunch steam gasification with varying control factors. *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 667-675. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.117>.
- López, R., Díaz, M.J., González-Pérez, J.A., 2018. Extra CO₂ sequestration following reutilization of biomass ash. *Science of the Total Environment* 625, 1013-1020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.263>.
- Manyà, J.J., Sánchez, J.L., Ábrego, J., Gonzalo, A., Arauzo, J., 2006. Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidised bed. *Fuel* 85, 2027-2033. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.008>.
- Martín-Lara, M.A., Ortuño, N., Conesa, J.A., 2018. Volatile and

semivolatile emissions from the pyrolysis of almond shell loaded with heavy metals. *Science of the Total Environment* 613-614, 418-427. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.116>.

Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Vico-Pérez, M., 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. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.028>.

Nanou, P., 2013. Biomass gasification for the production of methane. Dissertation Thesis. URL: <http://dx.doi.org/10.3990/1.9789036535434>.

Pérez, A., Blázquez, G., Iáñez-Rodríguez, I., Osegueda, O., Calero, M., 2018. Optimization of the sugar hydrothermal extraction process using neuro-fuzzy models. *Bioresource Technology* 268, 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.136>.

Pinto, F., Franco, C., André, R.N., Miranda, M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., 2002. Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes. *Fuel* 81, 291-297. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00164-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00164-8).

Policella, M., Wang, Z., Burra, K., Gupta, A.K., 2019. Characteristics of syngas from pyrolysis and CO₂-assisted gasification of waste tires. *Applied Energy* 254, 113678. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113678>.

Prins, M.J., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., 2005. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy* 31, 3458–3470.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008>.

Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G., 2007. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. *Energy* 32, 1248-1259. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.017>.

Qin, Y.-H., Feng, J., Li, W.-Y., 2010. Formation of tar and its characterization during air-steam gasification of sawdust in a fluidized bed reactor. *Fuel* 89, 1344-1347. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.009>.

Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018. Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior impregnated of metals. *Bioresource Technology* 261, 104-116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.014>.

Rodrigues, S., Almeida, A., Ribeiro, A., Neto, P., Ramalho, E., Pilao, R., 2017. Influence of temperature on the gasification of cork wastes. *Energy Procedia* 136, 127-132. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.298>.

Sarkar, M., Kumar, A., Tumuluru, J.S., Patil, K.N., Bellmer, D.D., 2014. Gasification performance of switchgrass pretreated with torrefaction and densification, *Applied Energy* 127, 194-201. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.027>.

Sert, M., Gökkaya, D.S., Cengiz, N., Ballice, L., Yüksel, M., 2018. Hydrogen production from olive-pomace by catalytic hydrothermal gasification *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 83, 90-98. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.026>.

- Shao, J., Cheng, W., Zhu, Y., Yang, W., Fan, J., Liu, H., Yang, H., Chen, H., 2019. Effects of combined torrefaction and pelletization on particulate matter emission from biomass pellet combustion. *Energy and Fuels* 33, 8777-8785. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01920>.
- Susastriawan, A.A.P., Saptoadi, H., Purnomo., 2019. Comparison of the gasification performance in the downdraft fixed-bed gasified fed by different feedstocks: Rice husk, sawdust, and their mixture. *Sustainable energy Technologies and Assessments* 34, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2019.04.008>.
- Sutton, D., Kelleher, B., Ross, J.R.H., 2001. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology* 73, 155-173. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9).
- Taba, L.E., Irfan, M.F., Daud, W.A.M.W., Chakrabarti, M., 2012. The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and co-gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 5584-5596. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.015>.
- Tamosiunas, A., Chouchène, A., Valatkevicius, P., Gimzauskaitė, D., Aikas, M., Uscila, R., Ghorbel, M., Jeguirim, M. 2017. The potential of thermal plasma gasification of olive pomace charcoal. 1–14. <https://doi.org/10.3390/en10050710>.
- Tapasvi, D., Kempegowda, R.S., Tran, K.Q., Skreiberg, O., Gronli, M., 2015. A simulation study on the torrefied biomass gasification. *Energy Conversion and Management* 90, 446-457. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.11.027>.

- Teixeira, G., Gelix, F., Akkache, S., Roche, N., Henry, J., 2016. Co-gasification of wastewater sludge and different feedstock: Feasibility study. *Biomass and Bioenergy* 89, 201-209. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.003>.
- Vera, D., Jurado, F., Margaritis, N.K., Grammelis, P., 2014. Experimental and economic study of a gasification plant fuelled with olive industry wastes. *Energy for Sustainable Development* 23, 247-257. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2014.09.011>.
- Vera, D., Jurado, F., Mena, B. De, Schories, G., 2011. Comparison between externally fired gas turbine and gasifier-gas turbine system for the olive oil industry. *Energy* 36, 6720-6730. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.10.036>.
- Vera, D., Jurado, F., Panopoulos, K.D., Grammelis, P., 2012. Modelling of biomass gasifier and microturbine for the olive oil industry. *International Journal of Energy Research* 36, 355-367. <https://doi.org/10.1002/er.1802>.
- Williams, O., Eastwick, C., Kingman, S., Giddings, D., Lormor, S., Lester, E., 2017a. Overcoming the caking phenomenon in olive mill wastes. *Industrial Crops and Products* 101, 92-102. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.036>.
- Xue, G., Kwapinska, M., Horvat, A., Kwapinski, W., Rabou, L.P.L.M., Dooley, S., Czajka, K.M., Leahy, J.J., 2014. Gasification of torrefied *Miscanthus x giganteus* in an air-blown bubbling fluidized bed gasifier. *Bioresource Technology* 159, 397-403. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.094>.

- Zhang, Y., Cui, Y., Chen, P., Liu, S., Zhou, N., Ding, K., Fan, L., Peng, P., Min, M., Cheng, Y., Wang, Y., Wan, Y., Liu, Y., Li, B., Ruan, R. 2019. Chapter 14 – Gasification technologies and their energy potentials. *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches*. 193-206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1>.
- Zhao, Y., Sun, S., Zhou, H., Sun, R., Tian, H., Luan, J., Qian, J., 2010. Experimental study on sawdust air gasification in an entrained-flow reactor. *Fuel Processing Technology* 91, 910-914. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.01.012>.
- Zhong, W., Xie, J., Shao, Y., Liu, X., Jin, B., 2015. Three-dimensional modeling of olive cake combustion in CFB. *Applied Thermal Engineering* 88, 322-333. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.10.086>.

CAPÍTULO 5

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DEL ORUJILLO EN UNA PLANTA PILOTO DE LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA



CAPÍTULO 5. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DEL ORUJILLO EN UNA PLANTA PILOTO DE LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los combustibles de origen fósil siguen siendo la fuente de energía predominante en numerosos países para satisfacer la creciente demanda de energía. Además, el uso prolongado de estos combustibles primarios continúa aumentando los impactos ya alarmantes del clima mundial. Esta preocupación mundial por la seguridad energética, el cambio climático y el aumento de los desechos han impulsado la utilización de tecnologías de conversión de desechos en energía (Felix et al., 2022).

En este sentido, la biomasa es una de las fuentes de energía renovable que se considera crucial para lograr una economía sostenible y baja en carbono en el futuro. Por ello, con el objetivo de minimizar los residuos y las emisiones, se ha fomentado la utilización sostenible de una amplia variedad de materiales de biomasa para generar bioenergía y bioproductos bajo el concepto de biorrefinería (Ubando et al., 2020).

Una vía fundamental para el uso eficaz y sostenible de estos materiales de biomasa es a través de procesos de conversión termoquímica. Estos incluyen principalmente combustión directa, torrefacción, pirólisis, licuefacción y gasificación (Chen et al., 2021).

No obstante, durante el desarrollo de este Capítulo la investigación se centrará solo en la gasificación, que es un proceso más limpio que la combustión, debido a sus menores emisiones contaminantes (Ben et al., 2017) y a que los subproductos de este sistema no son peligrosos y son fácilmente comercializables (Safarian et al., 2021).

La gasificación es una tecnología de conversión ecológica muy eficiente que ofrece un método sólido para mitigar el agotamiento irreversible de los combustibles fósiles (Wang et al., 2020). Además, la gasificación de biomasa podría ser un proceso más adecuado para producir calor y energía, con una mayor eficiencia si se compara con la combustión (Fokaides, 2017).

La gasificación es un proceso termoquímico de oxidación parcial a temperaturas moderadas o altas (de 700 a 1000 °C) que descompone materiales lignocelulósicos sólidos en un combustible gaseoso compuesto principalmente por CO, H₂, CO₂ y CH₄, denominado normalmente como gas de síntesis (Felix et al., 2022). El agua, los hidrocarburos ligeros y el nitrógeno también pueden estar presentes entre muchos otros componentes traza (Ducom et al., 2020).

En esta investigación se utiliza como agente gasificante el aire, que tiene las ventajas de ser barato (Liu et al., 2023). Aunque también se puede utilizar oxígeno, vapor de agua o dióxido de carbono (Safarian et al., 2021). Estos agentes de gasificación se utilizan para promover la formación de CO y H₂ durante la gasificación (Felix et al., 2022). Los factores que afectan a la gasificación son la relación de equivalencia (ER) y la temperatura. En general, el aumento de ER aumenta la

producción de gas y reduce la producción de alquitrán y carbón (Hamad et al., 2016).

La concentración de O₂ es un factor importante que también influye en el proceso de gasificación en términos de producción de gas de síntesis y afecta los costos de operación, por lo que ya ha sido estudiado en el Capítulo 3 (Parascanu et al., 2017).

La gasificación de biomasa consta de varias fases, incluida la deshidratación, la desvolatilización y la carbonización, que se producen en rangos de temperatura crecientes (Ducom et al., 2020).

Las emisiones por desvolatilización también se ven afectadas por la concentración de oxígeno de entrada, ya que la concentración de CO y CO₂ aumenta en los gases de salida con el aumento de la concentración de O₂ en el gas portador de entrada (Balat, 2008).

El gas de síntesis obtenido se puede utilizar como precursor para la fabricación de diversos productos químicos a través del conocido proceso Fischer-Tropsch (Felix et al., 2022).

El proceso de gasificación ha recibido un creciente interés de los investigadores, como alternativa a la combustión. De hecho, la combustión de gas de síntesis presenta rendimientos superiores en comparación con los combustibles sólidos, en términos de eficiencia termodinámica (Ben et al., 2017).

No obstante, aunque ya se trata de un área de investigación ampliamente explorada, la gasificación de biomasa en general todavía tiene algunos problemas y preocupaciones que la comunidad científica aún está abordando activamente (Patuzzi et al., 2021).

Por tanto, el presente capítulo se centra en el estudio experimental del proceso de gasificación del orujillo desgrasado en una planta piloto de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica. Se estudiará la influencia de la relación de equivalencia y de la temperatura de operación en la composición del gas obtenido y en el rendimiento del proceso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Descripción de la planta piloto de gasificación en lecho burbujeante

La instalación utilizada consiste en una planta piloto de gasificación de biomasa basada en la tecnología de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica como se muestra en la Figura 5.1. Está diseñada para ofrecer una gran maniobrabilidad con respecto a los agentes gasificantes, a los combustibles y a la capacidad de monitorizar y registrar multitud de variables físicas y químicas importantes para la caracterización global del proceso de gasificación de biomasa.

La planta piloto puede dividirse en cinco grandes módulos interconectados entre sí, como puede verse en la Figura 5.2 y la Figura 5.3 siendo estos:

- El sistema de alimentación del agente o los agentes gasificantes
- El sistema de alimentación de los sólidos
- El reactor de gasificación y el horno eléctrico
- El sistema de depuración de los gases de gasificación
- Los sistemas de monitorización y control



Figura 5.1. Planta piloto equipada con un reactor de lecho fluidizado utilizada para llevar a cabo ensayos de pirólisis y gasificación.

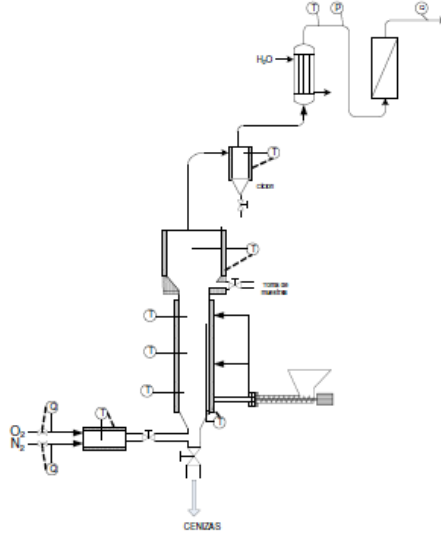


Figura 5.2. Diagrama de flujo del proceso.

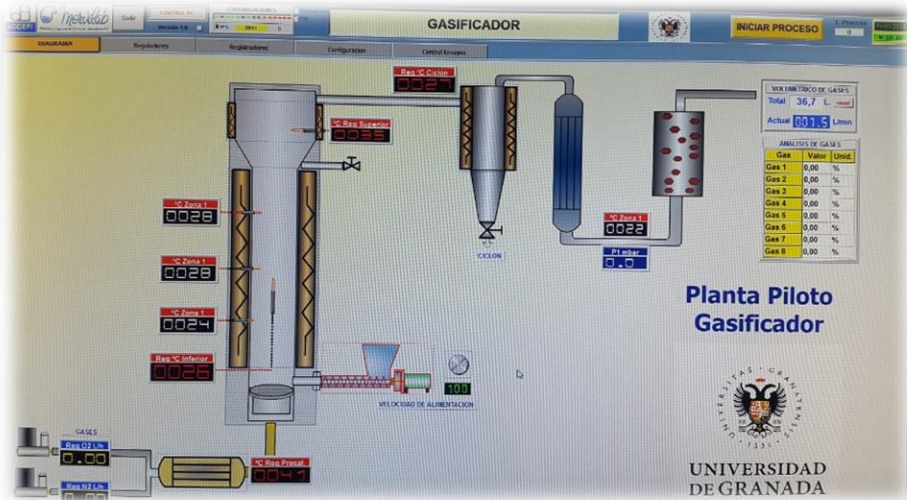


Figura 5.3. Diagrama de flujo de la planta piloto.

2.1.1. El sistema de alimentación del agente o los agentes gasificantes

La entrada del aire y/o del agente gasificante al reactor se produce por su parte inferior. Para ello, el cuerpo inferior del reactor no está cerrado por abajo, sino que tiene una placa perforada por la que entran los gases. Además de esta placa perforada existe otra placa igual con una rejilla de tela metálica sobre la cual descansa, cuando el sistema está inactivo, el lecho de arena que se fluidiza durante el proceso. Las rejillas son intercambiables para poder utilizar distintos medios de fluidización.

Para llevar a cabo el precalentamiento de los gases, se dispone de un recipiente provisto de resistencia de calentamiento, sonda de temperatura y controlador digital. En el interior de dicho recipiente se dispone de un serpentín por el que circulan los gases.

Se dispone de varios caudalímetros que permiten controlar y medir diferentes corrientes gaseosas de entrada.

2.1.2. El sistema de alimentación de los sólidos

La biomasa a tratar se almacena en una tolva de 1 L de capacidad con tapa y se introduce en el gasificador por la parte inferior del mismo, mediante un tornillo sin fin diseñado para alimentar unos 0,5 kg/h. La velocidad de giro del tornillo sin fin puede modificarse mediante un variador de frecuencia. Entre el tornillo sin fin y el gasificador se dispone de una mirilla que permite ver como se introduce la biomasa en el gasificador. El tornillo de alimentación se acopla al cuerpo inferior del gasificador mediante bridas situadas a tres alturas distintas; de forma que es posible alimentar al reactor a distintas alturas del mismo.

2.1.3. El reactor de gasificación y el horno eléctrico

El elemento central de la instalación es un horno de gasificación construido en acero inoxidable de calidad AISI 304, adecuado para altas temperaturas. El equipo consta de un reactor de sección cilíndrica con dos cuerpos de diámetros distintos: el cuerpo superior tiene un diámetro interior de 100 mm y una altura de unos 250 mm y el cuerpo inferior tiene un diámetro interior de 50 mm y una altura de unos 750 mm. Ambos cuerpos están enlazados mediante un enlace intermedio troncocónico de modo que la altura total del reactor es de unos 1150 mm.

El cuerpo inferior dispone de una resistencia tubular para calentar esa zona hasta una temperatura de unos 1000°C. La temperatura se mide mediante un termopar tipo K regulable en altura con su correspondiente controlador digital PID que permite mantener la temperatura en el valor deseado. Se suministra una caña pirométrica con 3 termopares tipo K que permiten visualizar la temperatura en el interior del gasificador a 3 alturas distintas.

El cuerpo superior dispone de tapa embreada y de una resistencia tubular para calentar esa zona hasta una temperatura de unos 1000°C. La temperatura se mide mediante un termopar con su correspondiente controlador digital que permite mantener la temperatura en el valor deseado.

2.1.4. El sistema de depuración de los gases de gasificación

Los gases procedentes del gasificador pasan inicialmente por un ciclón construido en acero inoxidable provisto de resistencia eléctrica, sonda de temperatura y controlador digital en el que se separan por la parte inferior las partículas sólidas. Posteriormente los gases se llevan a un intercambiador de calor de haz de tubos construido en acero

inoxidable y finalmente por un filtro en el que se retienen el resto de partículas sólidas.

En esta línea de salida se dispone de un medidor volumétrico del gas producido. A la salida del intercambiador de calor se dispone de una sonda de temperatura y una sonda de presión con sus correspondientes visualizadores digitales.

2.1.5. Los sistemas de monitorización y control

La planta dispone de varias tomas de muestras situadas en las distintas etapas del proceso.

Todos los elementos de la instalación van montados sobre una estructura de acero inoxidable AISI 304, construida con tubo de 40x40x2 mm, dotada de ruedas autofrenables para facilitar su desplazamiento y fijación.

La planta incluye un armario eléctrico donde se encuentran tanto los interruptores de activación de los distintos elementos por parte del usuario como los elementos de control eléctrico y las protecciones necesarias para garantizar la seguridad de las personas y de los equipos según la norma electrotécnica vigente. La alimentación eléctrica es única, trifásica y con neutro y toma de tierra.

Se dispone además un PC conectado al equipo en el que se puede ejecutar un paquete de software SCADA que permitirá visualizar y controlar de forma remota la unidad. El software de control desarrollado por ADEPRO INGENIERÍA, S.L., permite el control remoto y la monitorización del proceso. El paquete de software está diseñado para ejecutarse en un computador compatible PC bajo sistemas operativos Windows.

El paquete incluye el programa de control y las librerías necesarias para la comunicación entre el computador y la planta.

La comunicación se realiza a través de tarjetas específicas de adquisición de datos, incluidas en el cuadro eléctrico y de control de la planta. El funcionamiento remoto se selecciona mediante un conmutador existente también en el cuadro de control. En el momento en que se selecciona el modo de funcionamiento remoto, el panel de mando de la planta deja de ser operativo, y el control se realiza desde el programa instalado en el PC.

El programa de control permite:

- Gráficos de las distintas variables
- Informe del ensayo con todos los datos del proceso
- Integración de los datos recogidos en el analizador de gases

2.2. Descripción del procedimiento operacional

2.2.1. Pasos previos

Antes de comenzar los ensayos experimentales se realizan unas tareas de comprobación y encendido que aparecen enumeradas a continuación:

- Si la planta no está conectada a la red eléctrica, comprobar que el interruptor general está en posición de desconexión (O) y conectar la planta a la red.
- Verificar que las conexiones entre los distintos elementos están correctamente realizadas y en buen estado.
- Es recomendable que todas las manetas de activación de los distintos elementos estén en posición de desconexión (O).

- Activar la planta mediante el interruptor general, llevándolo a la posición de encendido (I).
- Verificar que no hay fugas en ningún punto del sistema con una mezcla de agua y jabón pasando aire.
- Seleccionar “Manual” si se quiere trabajar desde el armario eléctrico o “automático” si se quiere trabajar desde el ordenador.
- La activación de todos los elementos de la planta se realiza desde las manetas de la consola de mando.
- Cuando se concluya el trabajo con la planta, desactivar todos los elementos mediante sus manetas correspondientes y poner el interruptor general en posición de desconexión (O).

2.2.2. Etapa de gasificación

Una vez hecha la comprobación de fugas, se comienza con el calentamiento de la planta. Para ello se hace circular una corriente de aire y se ponen en marcha las resistencias del reactor y del precalentador de aire (350 °C) y se conecta el condensador (4 °C) previo al filtro final. Cuando la temperatura del reactor está 50°C por debajo de la de consigna (750, 800, 850 o 900°C), se pone en marcha el alimentador de orujillo (250 g/h) que ha sido previamente introducido en la tolva de alimentación. Una vez alcanzadas las temperaturas deseadas, se esperan unos 15 minutos y se procede a la medida del gas de salida. Se hacen tres medidas en intervalos de 5 minutos y se registran los valores para calcular posteriormente los valores medios. Para cada temperatura se realizan tres experimentos manteniendo constante el caudal de orujillo y variando el caudal de aire para conseguir tres niveles de relaciones de equivalencia (0,1, 0,3 y 0,5).

2.2.3. Enfriamiento y desconexión de la planta

Al finalizar los ensayos de gasificación la planta debe ser enfriada, para ello se corta el suministro de orujillo, se apagan las resistencias del reactor y se deja pasar un caudal de aire. Finalmente, una vez enfriada la planta, se desactivan el resto de los elementos mediante sus manetas correspondientes y se pone el interruptor general en posición de desconexión (O).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resumen de los ensayos experimentales y los principales resultados obtenidos

La Tabla 5.1. recoge un resumen de los experimentos y de los resultados principales. Para establecer las relaciones de equivalencia (RE), los caudales de aire se variaron entre 2,5 y 11,2 mL/min para un caudal de 250 g/h de orujillo.

La eficiencia de gasificación se define como la capacidad del sistema de reacción para aprovechar la energía disponible en la biomasa y transformarla en energía disponible en el gas. Así, la eficiencia de gas frío se puede definir mediante la ecuación 5.1.

$$\eta_{GF} = \frac{V_g \cdot PCI_{gas}}{m_{comb} \cdot PCI_{comb}} \quad (\text{Ecuación. 5.1.})$$

Donde:

η_{GF} : eficiencia de gas frío

\dot{V}_g : flujo volumétrico del gas procedente de la gasificación (Nm³/min)

PCI_{gas} : poder calorífico inferior del gas de síntesis (MJ/Nm³)

PCI_{comb} : poder calorífico inferior del combustible (MJ/kg)

\dot{m}_{comb} : flujo másico de combustible (kg/min)

Tabla 5.1. Resumen de los experimentos y de los resultados principales.

T, °C	RE	Composición molar del gas, %						η_{GF} , %	Producción, g/kg		
		CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂		Y _{H2}	Y _{CO}	Y _{CH4}
750	0,1	11,49	8,47	4,81	29,05	0,34	45,84	22,67	7,17	136,17	32,55
750	0,3	10,72	6,31	5,69	26,66	0,09	50,53	56,59	13,37	318,00	96,48
750	0,5	6,92	2,83	2,87	32,83	0,11	54,45	46,16	9,02	309,08	73,25
800	0,1	16,90	8,14	5,84	20,58	0,19	48,35	24,70	6,01	174,63	34,50
800	0,3	19,86	4,71	3,40	20,50	0,15	51,38	57,83	9,81	579,48	56,69
800	0,5	12,90	2,35	1,72	24,58	0,10	58,36	48,73	6,99	537,63	40,89
850	0,1	15,26	8,53	5,36	25,57	0,20	45,08	26,90	7,34	183,85	36,93
850	0,3	18,44	5,51	4,18	20,93	0,20	50,73	61,19	11,63	544,98	70,66
850	0,5	13,94	3,39	1,84	19,66	0,09	61,08	52,39	9,74	560,32	42,18
900	0,1	16,39	8,59	5,61	20,76	0,13	48,52	27,29	7,15	190,84	37,30
900	0,3	20,24	5,97	3,00	19,55	0,15	51,09	59,55	12,70	602,48	50,95
900	0,5	14,68	2,80	2,05	18,57	0,24	61,66	53,38	7,90	579,23	46,18

3.2. Influencia de la temperatura de operación y la relación de equivalencia (RE)

3.2.1. Efecto de la temperatura y la RE en la eficiencia de gas frío.

La Figura 5.4. muestra el efecto de la temperatura sobre la eficiencia de gas frío para los tres niveles de RE estudiados. Los resultados muestran valores que van desde 22,7% (700 °C; RE 0,1) hasta

61,2 % (850 °C; RE 0,3). Los valores relativamente bajos de la eficiencia pueden ser debidos a que no se ha tenido en cuenta para el cálculo del PCI_{gas} el contenido en hidrocarburos ligeros contenidos en el gas producto. Por otra parte, en general, para una RE concreta, un aumento de temperatura muestra un aumento en la eficiencia de gas frío. No obstante, para una RE de 0,3 las variaciones entre los valores de eficiencia de gas frío apenas se vieron afectados por la temperatura, incluso mostraron una pequeña disminución al aumentar la temperatura de 850 a 900 °C. Si se analizan los tres niveles de RE con más detalle se puede observar cómo los valores más bajos de eficiencia se encontraron para una RE de 0,1.

Estas tendencias están de acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo anterior y con los obtenidos en las gasificaciones realizadas con otros materiales por otros autores, como Abdelrahim et al. (2020) que gasificaron lodos de depuradora a una temperatura fija de 780 °C y con RE entre 0,1 y 0,5 y obtuvieron una eficiencia simulada entre 30 y 35 %. Asimismo, Hernández et al., (2010), encontraron que la eficiencia del gas frío aumentó del 15 al 28% al aumentar la temperatura de 750 a 1050 °C para una mezcla de biomasa y carbón. Por otro lado, Niu et al. (2014), encontraron que cuando el RE aumentó a 0,28, el rendimiento de gas aumentó en aproximadamente un 20 % para la gasificación de residuos sólidos urbanos.

La Figura 5.5. muestra el efecto de la relación de equivalencia sobre la eficiencia de gas frío para los cuatro niveles de temperatura analizados. Se observa como la RE de 0,3 muestra una eficiencia de gas frío más elevada para todas las temperaturas estudiadas. Sin embargo, el aumento de la temperatura, en el rango de operación analizado, apenas

mostró mejoras en la eficiencia gas frío, variando, por ejemplo, de 22,67% (750 °C) a 27,29% (900 °C) para la RE de 0,1; de 56,59% (750 °C) a 59,55% (900 °C) para la RE de 0,3 y de 46,16% (750 °C) a 53,38% (900 °C) para la RE de 0,5.

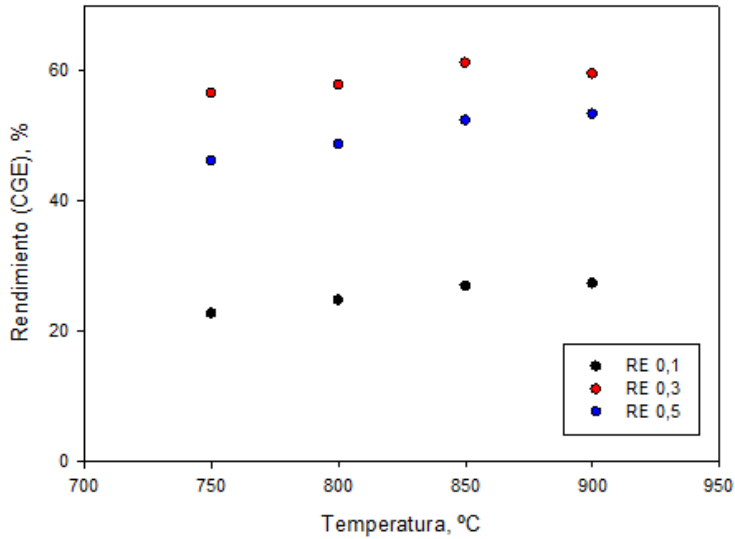


Figura 5.4. Efecto de la temperatura en la eficiencia de gas frío para los tres niveles de RE estudiados.

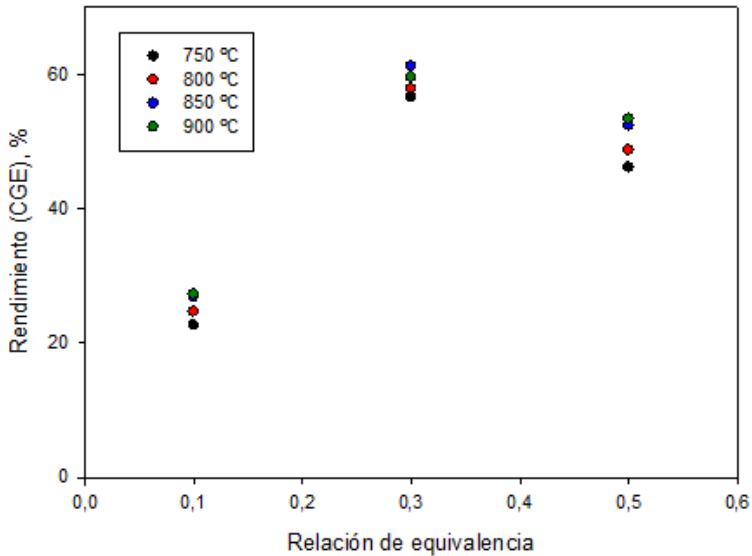


Figura 5.5. Efecto de la RE en la eficiencia de gas frío para los tres niveles de temperatura estudiados.

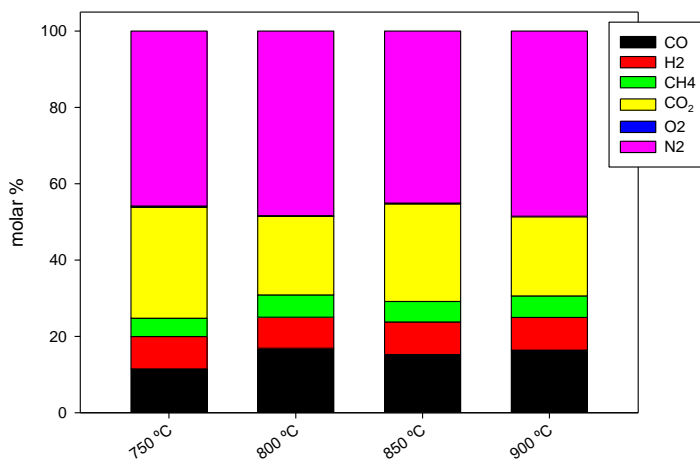
3.2.2. Efecto de la temperatura y la RE en la composición del gas.

Las Figuras 5.6. y 5.7. muestran el efecto de la temperatura en la composición del gas para los diferentes niveles de RE analizados. De los tres componentes que aportan energía al gas y que han podido ser cuantificados, el de mayor contribución es el CO seguido del H₂ y del CH₄. El porcentaje de CO en el gas se encuentra en el rango 6,9-20,2%, mientras que el H₂ presenta un porcentaje de 2,3-8,6% manteniéndose más o menos constante con la temperatura de operación. Por su parte, el CH₄ mostró variaciones de concentración en el gas entre el 1,7% y 5,8%. Estos resultados están de acuerdo con los resultados de AlNouss et al. (2020) obteniendo que, cuando aumentaron la temperatura de 700 a 900 °C, el rendimiento de H₂ y CO de la gasificación aumentó del 10 al 20 % y del 20 al 40 % respectivamente y el poder calorífico máximo lo obtuvieron a 900 °C. Esfahani et al., (2017) también encontraron que el aumento de la temperatura aceleró el craqueo del alquitrán y se produjo más CO y H₂.

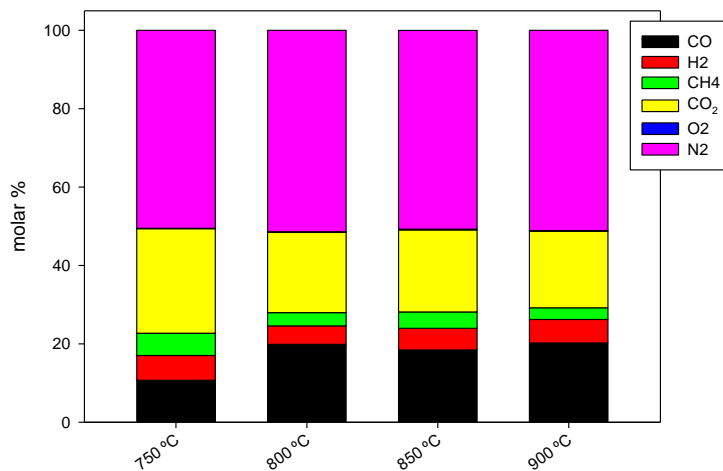
En relación al porcentaje molar de N₂, éste se encuentra en el rango 45,1%-61,7% aumentando al incrementar la RE empleada, pero es prácticamente constante con la temperatura. El efecto de la RE en la composición del gas generado también se puede analizar revisando los datos de la Tabla 1. El análisis sugiere que tanto el porcentaje de H₂ como el porcentaje de CH₄ disminuyen al aumentar la RE. Sin embargo, el porcentaje de CO, en general, alcanza el valor más alto para los ensayos realizados con una RE de 0,3 y el valor más bajo para los ensayos realizados con una RE de 0,5. Los resultados mostrados guardan similitud con los obtenidos por Arena (2012), Lee et al., (2013) y Niu et

al., (2014) en los que una RE alta se tradujo en bajos rendimientos de H₂ y CO en los productos gaseosos. Estos autores también encontraron una disminución del poder calorífico del gas.

a) RE 0,1



b) RE 0,3



c) RE 0,5

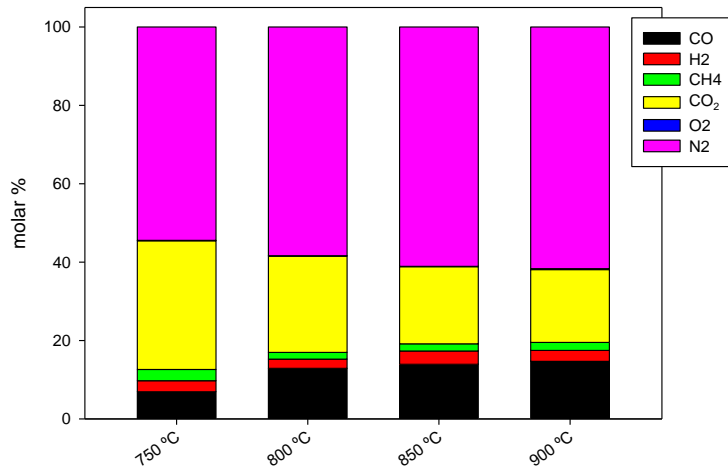
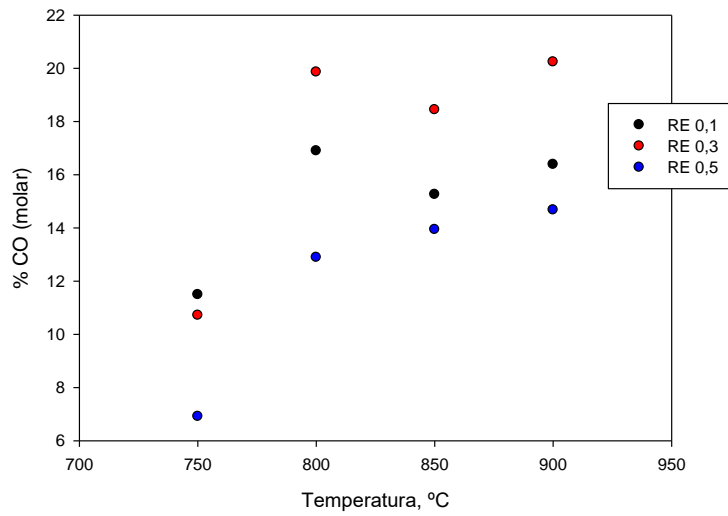
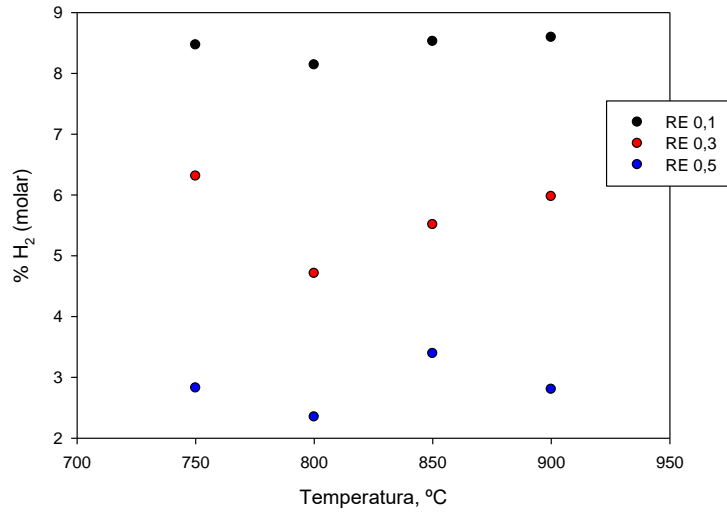


Figura 5.6. Efecto de la temperatura en la composición molar del gas para los tres niveles de RE estudiados.

a) CO



b) H₂



c) CH₄

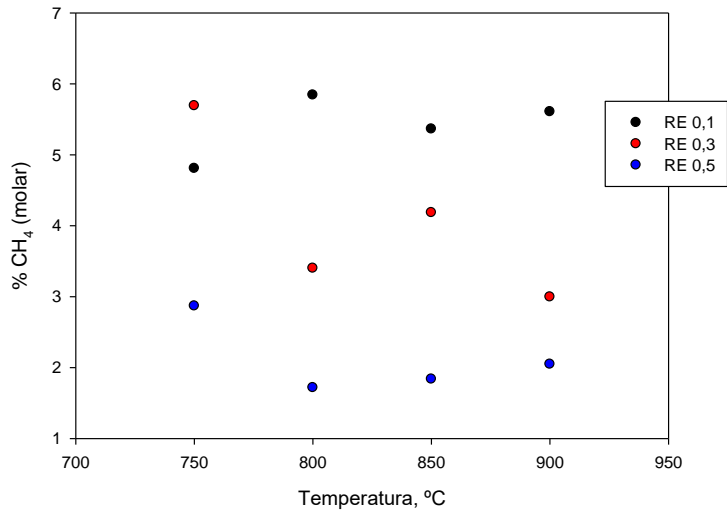


Figura 5.7 Efecto de la temperatura en el porcentaje molar de CO, H₂ y CH₄ para los tres niveles de RE estudiados.

3.2.3. Efecto de la temperatura y la RE en el poder calorífico inferior del gas y el caudal de gas obtenido.

La Tabla 2 recoge el poder calorífico inferior del gas bruto (PCI_{gas}) así como el caudal de gas obtenido (medido en condiciones normales) en función de la temperatura y la RE. Cabe indicar que en el cálculo del PCI sólo se ha tenido en cuenta el contenido energético del monóxido de carbono, hidrógeno y metano pues el resto de compuestos combustibles como los hidrocarburos ligeros con dos o más átomos de carbono no se han cuantificado.

Por otra parte, el PCI incluye el efecto de la dilución con nitrógeno, debido a que el gas ha sido generado mediante la operación del gasificador empleando aire como agente gasificante. Este hecho hace que el PCI_{gas} sea bajo, entre 2,21 y 5,11 MJ/Nm³, en comparación con otros estudios de gasificación con otros agentes gasificantes, en los que el PCI_{gas} alcanza valores de hasta 11,3MJ/m³ como en Saebea et al., (2020). Así, por ejemplo, Puig-Arnavat et al., (2010) encontraron que el poder calorífico del gas de síntesis fue bajo también, con unos valores de 3 a 6 MJ/m³ debido al efecto de dilución del nitrógeno. Al igual que Boerrigter, (2006) cuya gasificación con aire condujo a la obtención de un gas producto con un poder calorífico bajo entre 4 y 6 MJ/Nm³ ya que la composición del gas también se afectó por la dilución con nitrógeno. Algo parecido a lo ocurrido en Habibollahzade et al., (2021) cuya gasificación con aire produjo más alquitrán y desechos sólidos generando una pérdida de energía al obtener un gas con poder calorífico más bajo de lo esperado.

Tabla 5.2. Efecto de la temperatura sobre el PCI_{gas} y el caudal de gas para los tres niveles de RE estudiados.

Temperatura, °C	RE	PCI_{gas} , MJ/Nm ³	Caudal de gas (0°C, 1 atm), L/min
750	0,1	4,09	3,95
	0,3	4,08	9,88
	0,5	2,21	14,89
800	0,1	5,11	3,44
	0,3	4,24	9,72
	0,5	2,50	13,89
850	0,1	4,77	4,01
	0,3	4,43	9,84
	0,5	2,79	13,39
900	0,1	5,01	3,88
	0,3	4,28	9,92
	0,5	2,89	13,15

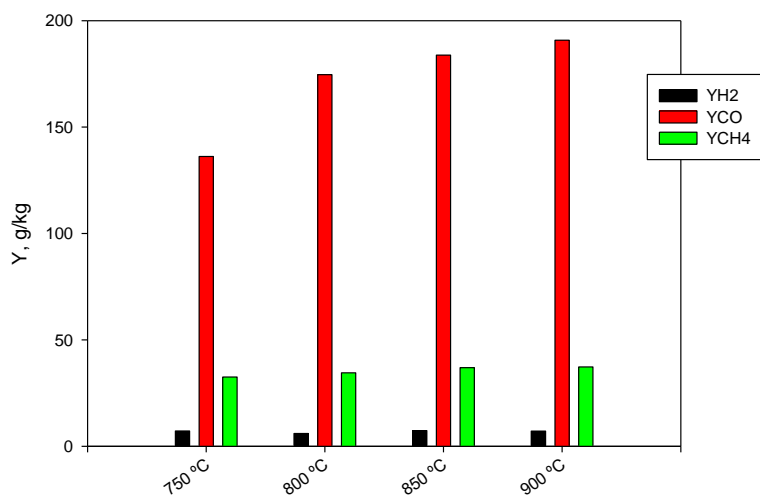
Puede observarse que, de forma general, al aumentar la temperatura de operación no hay un aumento especialmente significativo del PCI del gas, aunque si se comparan los PCI obtenidos a 750 °C y 900 °C si se observa un ligero aumento para todas las RE. En cambio, el caudal de gas se puede decir que se mantiene prácticamente constante con la temperatura alcanzando valores en el rango 3,44-14,89 L/min y variando, en cambio, de forma sustancial con la RE. Así, los valores más altos de caudal se alcanzan para las RE de 0,5 y los valores más bajos para la RE de 0,1.

3.2.4. Efecto de la temperatura y la RE en la producción de CO, H₂ y CH₄.

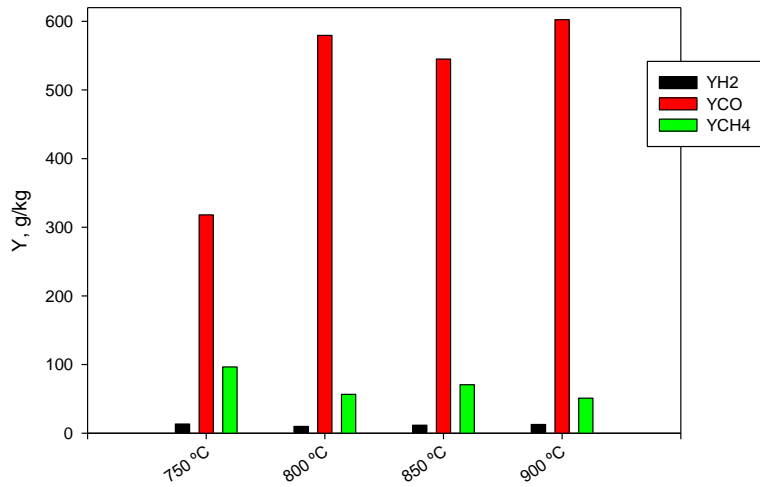
La Figura 5.8 muestra la producción de CO, H₂ y CH₄ evaluada en g de CO, H₂ o CH₄ por kg de orujillo gasificado. Se aprecia que, para las cuatro temperaturas seleccionadas, la producción de CO, H₂ y CH₄ es mayor para los ensayos realizados con una RE de 0,3 con valores

promedios de 393,06 g de CO por kg de orujillo, 9,07 g de H₂ por kg de orujillo y 51,55 g de CH₄ por kg de orujillo. Por otra parte, los resultados confirman que los valores de producción de CO, H₂ y CH₄ obtenidos son similares a los de otros investigadores con unas condiciones de operación equivalente (Campoy et al., 2008 y Jand et al., 2006). Así, por ejemplo, en ambos trabajos se encontró que la producción de CO y de H₂ disminuían significativamente a medida que aumentaba el RE. Por otro lado, la producción de metano de CH₄ varió considerablemente de 50 a 80 g/kg de biomasa en el rango de condiciones de operación analizadas.

a) RE 0,1



b) RE 0,3



c) RE 0,5

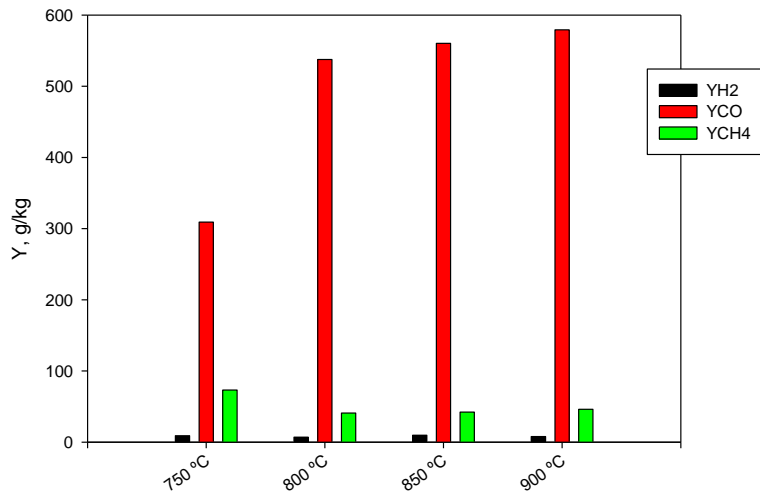


Figura 5.8. Efecto de la temperatura sobre la producción a H₂, CO y CH₄ para los tres niveles de RE estudiados.

3.2.5. Efecto de la temperatura y la RE en la producción de gas.

La producción de gas (GY) se define como la relación entre el caudal volumétrico de gas producto (seco y sin nitrógeno) y el caudal de sólido. En la Figura 5.9. se muestra que la GY se mantiene prácticamente constante al aumentar la temperatura para las RE de 0,1 y 0,3. Sin embargo, para la RE de 0,5 la producción de gas disminuye con la temperatura. Esto es, la producción de gas está especialmente afectada por la RE, obteniéndose los mayores valores de GY (entre 1,21 y 1,63) para una relación de equivalencia de 0,5 y estando este resultado en concordancia con otros trabajos publicados en bibliografía como Lv, 2003, Sadaka, 2002 y Taba et al., 2012, que además atribuyeron el aumento de la GY al aumento de los contenidos de CO y H₂.

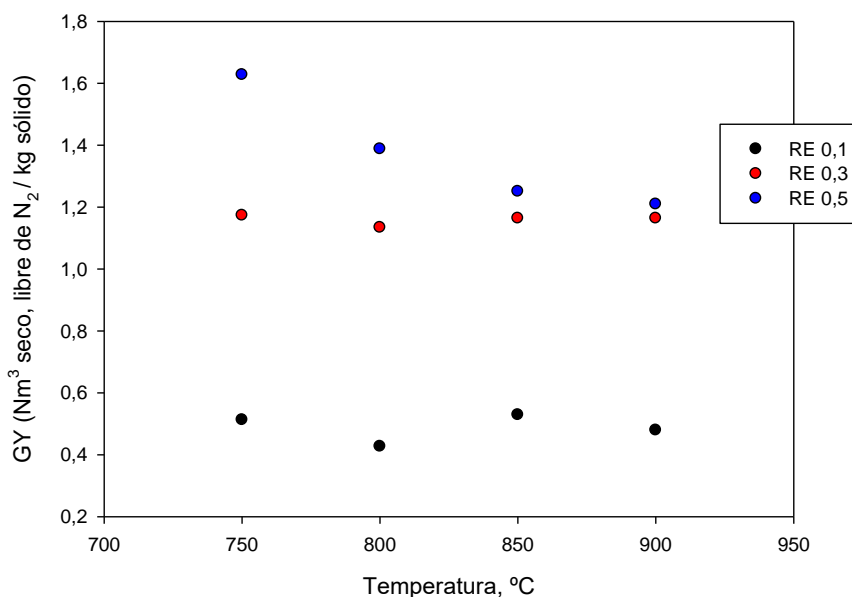


Figura 5.9. Efecto de la temperatura sobre la producción de gas para los tres niveles de RE estudiados.

4. CONCLUSIÓN

En este capítulo se estudió la gasificación del orujillo mediante una planta piloto de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica para ver la influencia de la relación de equivalencia (RE) y de la temperatura en la eficiencia, composición, el caudal, la producción y el poder calorífico de gas frío.

En general, para una RE concreta, un aumento de temperatura mostró un aumento en la eficiencia de gas frío. Excepto para la RE de 0,3 cuyos valores de eficiencia de gas frío apenas se vieron afectados por la temperatura.

De los tres componentes que aportan energía al gas y que han podido ser cuantificados, el de mayor contribución fue el CO seguido del H₂ y del CH₄. Tanto el porcentaje de H₂ como el porcentaje de CH₄ disminuyeron al aumentar la RE. Sin embargo, el porcentaje más alto de CO se alcanzó para una RE de 0,3.

Por otra parte, el PCI fue fajo, entre 2,21 y 5,11 MJ/Nm³, debido al efecto de la dilución con nitrógeno. De forma general, al aumentar la temperatura de operación no hubo un aumento especialmente significativo del PCI del gas.

El caudal de gas se puede decir que se mantuvo prácticamente constante con la temperatura alcanzando valores en el rango 3,44-14,89 L/min. Sin embargo, varió forma sustancial con la RE. Alcanzándose los valores más altos de caudal para la RE de 0,5.

Por último, la producción de gas (GY) se mantuvo prácticamente constante al aumentar la temperatura para las RE de 0,1 y 0,3. Sin embargo, para la RE de 0,5 la producción de gas disminuyó con la

temperatura. Por tanto, se puede decir que la producción de gas estuvo especialmente afectada por la RE.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abdelrahim, A., Brachi, P., Ruoppolo, G., Di Fraia, S., Vanoli, L., 2020. Experimental and numerical investigation of biosolid gasification: Equilibrium-based modelling with emphasis on the effects of different pretreatment methods. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59, 299-307. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03902>.
- AlNouss A, Parthasarathy P, Shahbaz M, Al-Ansari T, Mackey H, McKay G. Techno-economic and sensitivity analysis of coconut coir pith-biomass gasification using ASPEN PLUS. *Appl Energy* 2020;261:114350.
- Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Manage* 2012;32(4):625–39.
- Balat, M. (2008). Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: Reactions of pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(7), 620–635. <https://doi.org/10.1080/15567030600817258>
- Ben, S. M., Yamani, M. El, El Hilaly, J., & Rharrabti, Y. (2017). Olive Mill Solid Waste Characterization and Recycling opportunities: A review Valorization of anti-diabetic medicinal plants of Morocco View project EGCG and Cardiac Sodium Channels View project Houssam Ouazzane. In *JMES* (Vol. 8, Issue 8). <http://www.jmaterenvironsci.com/>
- Boerrigter, H.; Rauch, R. Review of Applications of Gases from Biomass Gasification. Report ECNRX-06-066; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, 2006.

- Campoy, M.; Gómez-Barea, A.; Villanueva, A. L.; Ollero, P. Air-Steam Gasification of Biomass in a Fluidized Bed under Simulated Autothermal and Adiabatic Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 5957–5965
- Chen, W. H., Lin, B. J., Lin, Y. Y., Chu, Y. S., Ubando, A. T., Show, P. L., Ong, H. C., Chang, J. S., Ho, S. H., Culaba, A. B., Pétrissans, A., & Pétrissans, M. (2021). Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 82). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100887>
- Ducom, G., Gautier, M., Pietraccini, M., Tagutchou, J. P., Lebouil, D., & Gourdon, R. (2020). Comparative analyses of three olive mill solid residues from different countries and processes for energy recovery by gasification. *Renewable Energy*, 145, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.116>
- Esfahani RAM, Osmieri L, Specchia S, Yusup S, Tavasoli A, Zamaniyan A. H₂-rich syngas production through mixed residual biomass and HDPE waste via integrated catalytic gasification and tar cracking plus bio-char upgrading. *Chem Eng J* 2017;308:578–87.
- Felix, C. B., Chen, W. H., Ubando, A. T., Park, Y. K., Lin, K. Y. A., Pugazhendhi, A., Nguyen, T. B., & Dong, C. Di. (2022). A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification. *Chemical Engineering Journal*, 445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136730>

- Fokaides, P. A. (2017). Energy recovery alternatives for the sustainable management of olive oil industry. In *Olive Mill Waste: Recent Advances for Sustainable Management* (pp. 79–96). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00004-2>
- Habibollahzade A, Ahmadi P, Rosen MA. Biomass gasification using various gasification agents: Optimum feedstock selection, detailed numerical analyses and tri-objective grey wolf optimization. *J Cleaner Prod* 2021;284:124718.
- Hamad, M. A., Radwan, A. M., Heggo, D. A., & Moustafa, T. (2016). Hydrogen rich gas production from catalytic gasification of biomass. *Renewable Energy*, 85, 1290–1300. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.082>
- Hernandez, J.J., Aranda-Almansa, G., Serrano, C., 2010. Co-gasification of biomass wastes and coal–coke blends in an entrained flow gasifier: an experimental study. *Energy Fuel*, 24, 2479–2488. <https://doi.org/10.1021/ef901585f>.
- Jand, N.; Brandani, V.; Foscolo, P. U. Thermodynamic Limits and Actual Product Yields and Composition in Biomass Gasification Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 834.
- Lee JW, Yu TU, Lee JW, Moon JH, Jeong HJ, Park SS, et al. Gasification of mixed plastic wastes in a moving-grate gasifier and application of the producer gas to a power generation engine. *Energy Fuels* 2013;27(4):2092–8.
- Liu, X., Shen, J., Guo, Y., Wang, S., Chen, B., Luo, L., & Zhang, H. (2023). Technical progress and perspective on the thermochemical conversion of kitchen waste and relevant applications: A

- comprehensive review. In *Fuel* (Vol. 331). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125803>
- LV, P.M.; Chang, J.; Xiong, Z.; Huang, H.; Wu, C.; Chen, Y. Biomass Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed to Produce Hydrogen-Rich Gas. *Energy & Fuels* 2003, 17, 677-682.
- Niu M, Huang YJ, Jin BS, Wang XY, Oxygen gasification of municipal solid waste in a fixed-bed gasifier. *Chin J Chem Eng* 2014;22(9):1021-6
- 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. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 71, pp. 509–522). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.079>
- Patuzzi, F., Basso, D., Vakalis, S., Antolini, D., Piazzzi, S., Benedetti, V., Cordioli, E., & Baratieri, M. (2021). State-of-the-art of small-scale biomass gasification systems: An extensive and unique monitoring review. *Energy*, 223. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120039>
- Puig-Arnabat M, Bruno JC, Coronas A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(9):2841–51.
- Sadaka, S.S.; Ghaly, A.E.; Sabbah, M.A.; Two Phase Biomass Air-Steam Gasification Model for Fluidized Bed Reactors. Part III – Model Validation. *Biomass & Bioenergy* 2002, 22, 479-487.

- Saebea D, Ruengrit P, Arpornwichanop A, Patcharavorachot Y. Gasification of plastic waste for synthesis gas production. *Energy Rep* 2020;6:202–7.
- Safarian, S., Saryazdi, S. M. E., Unnthorsson, R., & Richter, C. (2021). Gasification of woody biomasses and forestry residues: Simulation, performance analysis, and environmental impact. *Fermentation*, 7(2). <https://doi.org/10.3390/fermentation7020061>
- Taba, L.E., Irfan, M.F., Daud, W.A.M.W., Chakrabarti, M., 2012. The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and co-gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 5584-5596. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.015>.
- Ubando, A. T., Felix, C. B., & Chen, W. H. (2020). Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. In *Bioresource Technology* (Vol. 299). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122585>
- Wang, Z., Burra, K. G., Zhang, M., Li, X., He, X., Lei, T., & Gupta, A. K. (2020). Syngas evolution and energy efficiency in CO₂-assisted gasification of pine bark. *Applied Energy*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114996>