



TESIS DOCTORAL

**REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES ASOCIADAS A LA COMBUSTIÓN
Y PIRÓLISIS DE BIOMASA MEDIANTE DIVERSOS MÉTODOS**

SERGIO NOGALES DELGADO

**Departamento de Ingeniería Mecánica,
Energética y de los Materiales**

2015



TESIS DOCTORAL

**REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES ASOCIADAS A LA COMBUSTIÓN
Y PIRÓLISIS DE BIOMASA MEDIANTE DIVERSOS MÉTODOS**

SERGIO NOGALES DELGADO

**Departamento de Ingeniería Mecánica,
Energética y de los Materiales**

Conformidad de las Directoras:

Fdo.: M^a Teresa Miranda García-Cuevas

Fdo.: Irene Montero Puertas

Fdo.: Silvia Román Suero

2015

"Comprendía que eran las de los noctámbulos y las de los trabajadores vidas paralelas que no llegaban ni un momento a encontrarse. Para los unos, el placer, el vicio y la noche; para los otros, el trabajo, la fatiga, el sol. Y pensaba también que él debía de ser de éstos, de los que trabajan al sol, no de los que buscan el placer en la sombra."

Pío Baroja, La Busca.

A mi familia y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Quiero mostrar mi agradecimiento a mis tutoras y a todos mis compañeros de departamento, por la ayuda y ánimos recibidos, sin los cuales no habría sido posible la finalización de esta tesis doctoral.

ABSTRACT

Due to scarcity, geographical centralization and pollution related to fossil fuel exploitation, at the present moment renewable energies play an important role in the global energy scenario. Among renewable energies, biomass stands out due to its advantages, such as carbon dioxide zero-net emissions, availability and potential use in developing countries and rural areas, along with its easy managing and implementation at home.

Extremadura is a region with a wide variety and quantity of biomass resources. Among them, we can find olive and grape pomace and pyrenean oak, whose processing would be doubly advantageous: energy use and waste management.

However, during biomass energy use, some by-products might be released (in solid, liquid or gas state), being harmful for human health and the environment. Therefore, some steps should be taken in order to eliminate or mitigate these compounds.

With these premises, this research work deals with the effect of different treatments devoted to reduce pollutants in biomass process, namely gaseous products during biomass energy use. To do this, some wastes such as olive and grape pomace and pyrenean oak were selected. These materials underwent several treatments, in order to improve their thermo-chemical characteristics during their energy use (both via pyrolysis and combustion processes), paying attention to the reduction of pollutants.

Thus, the samples were heated at different heating rates, blended with pyrenean oak, washed with several pre-treatments, including ultrasonication processes, and their emissions will be treated with active carbon filters. So as to check the effectiveness of these treatments, a coupled thermogravimetric-mass spectrometry system (TG-MS) was used.

RESUMEN

Debido a la escasez, centralización geográfica y contaminación asociada a la explotación de los combustibles fósiles, las energías renovables han adquirido en las últimas décadas un mayor protagonismo en el escenario energético mundial. En el marco de las energías renovables, cabe destacar el uso de los recursos biomásicos, los cuales presentan una serie de ventajas entre las que destaca la nula emisión neta de dióxido de carbono en el proceso global de obtención de energía, la disponibilidad y carácter no localizado del recurso, así como la potencialidad de ofrecer una vía para el desarrollo rural además de su sencillez de implementación a escala doméstica.

Extremadura es una región que cuenta con una gran variedad y cantidad de recursos biomásicos. Entre éstos se encuentran los residuos agrícolas y forestales, cuyo procesado supondría una doble ventaja: aprovechamiento energético y eliminación de residuos.

Sin embargo, durante el proceso de aprovechamiento se pueden generar una serie de productos no deseables (ya sea en forma sólida, líquida o gaseosa) que pueden ser perjudiciales tanto para el medio ambiente como para la salud humana, por lo que se hace necesaria una intervención con el fin de reducir la concentración de tales compuestos nocivos.

Con estas bases, este trabajo estudia el efecto de distintos tratamientos encaminados a reducir la contaminación durante el procesado en biomasa, en particular, en lo que concierne a la emisión de productos gaseosos durante su tratamiento térmico. Para ello, se empleará como material biomásico de partida el orujo de aceituna, uva y rebollo, los cuales serán sometidos a diversos pre y postratamientos, a fin de mejorar sus características termoquímicas durante el proceso de aprovechamiento, valorando en especial la reducción en la emisión de contaminantes. Así, se estudiarán las técnicas siguientes: uso de diferentes velocidades de calentamiento, mezcla con otro residuo en teoría menos contaminante (en este caso, rebollo), tratamientos de lavado (incluyendo ultrasonidos), y uso de filtros de carbón activo para retener los contaminantes ya generados. Para comprobar la efectividad de las experiencias llevadas a cabo, durante el proceso de descomposición térmica se utilizará la termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TG/MS).

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	13
1.1	Generalidades	13
1.2	Antecedentes.....	24
1.3	Alcance del trabajo.....	26
1.4	Objetivos	28
2	COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y CINÉTICA EN BIOMASA.....	31
2.1	Comportamiento térmico en biomasa	31
2.2	Cinética de la descomposición térmica en biomasa	34
2.2.1	Modelos isoconversionales utilizados para el estudio cinético de descomposición térmica de la biomasa.....	38
2.2.2	Consideraciones acerca de la aplicación de modelos cinéticos de descomposición de la biomasa	41
3	EMISIONES ASOCIADAS Y REDUCCIÓN DE LAS MISMAS.....	47
3.1	Origen de las emisiones.....	47
3.2	Efecto de las emisiones potencialmente generadas a partir de los procesos termoquímicos de la biomasa.....	50
3.3	Métodos para la reducción de los contaminantes emitidos durante la descomposición térmica de la biomasa	53
4	ANÁLISIS TÉRMICO Y DE LAS EMISIONES ASOCIADAS.....	59
4.1	Caracterización de biomasa: Técnicas actuales	59
4.1.1	Análisis inmediato.....	59
4.1.2	Análisis elemental y físico	59
4.1.3	Poder calorífico	60
4.1.4	Técnicas termoanalíticas	60
4.1.4.1	Análisis termogravimétrico	61
4.1.5	Espectrometría de masas	63
4.1.6	Empleo acoplado de las técnicas TG-MS	64
4.1.7	Estudios cinéticos de la degradación térmica de biomasa	67
4.1.7.1	Análisis cinético en condiciones estáticas y dinámicas.....	67
4.1.7.2	Determinación de parámetros cinéticos a partir del análisis térmico	68
5	MATERIALES Y MÉTODOS	71
5.1	Procesado de las muestras	71
5.1.1	Selección de las muestras de estudio y pretratamientos.....	71

5.1.1.1	Rebollo	71
5.1.1.2	Orujillo de aceituna.....	72
5.1.1.3	Orujo de uva.....	72
5.1.2	Pelletizado	73
5.2	Caracterización del material de partida.....	74
5.2.1	Análisis elemental.....	74
5.2.2	Análisis inmediato	75
5.2.3	Composición de cenizas.....	75
5.2.4	Durabilidad mecánica	76
5.2.5	Poder calorífico	76
5.3	Análisis termogravimétrico y de emisiones.....	76
5.3.1	Equipo empleado	76
5.3.2	Validación del método.....	78
5.3.3	Estudio TG/MS sobre las muestras.....	82
5.4	Estudio cinético	84
5.5	Optimización de parámetros experimentales	86
5.5.1	Selección del flujo de gas.....	86
5.5.2	Selección de la velocidad de calentamiento.....	91
5.6	Experimentos para la reducción de emisiones	92
5.6.1	Estudio del efecto de la velocidad de calentamiento	92
5.6.2	Estudio del efecto de dilución.....	92
5.6.3	Efecto del lavado de las muestras (contenido mineral)	93
5.6.4	Estudio de introducción de filtro.....	94
5.6.4.1	Caracterización del filtro de carbón activo.....	95
5.6.4.2	Efecto de la utilización de filtro de carbón activo sobre los contaminantes emitidos en biomasa	96
5.7	Valoración de parámetros experimentales que permitan optimizar la reducción de emisiones en el aprovechamiento energético de biomasa.....	97
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	99
6.1	Análisis de la influencia de la velocidad de calentamiento	99
6.2	Caracterización del material de partida.....	106
6.3	Estudio del efecto de dilución	116
6.3.1	Mezclas de orujillo de aceituna - rebollo.....	116
6.3.2	Mezcla de orujo de uva - rebollo	125

6.4	Uso de distintas formas de lavado como pre-tratamiento en biomasa	132
6.4.1	Lavado de orujillo de aceituna	133
6.4.2	Lavado de orujo de uva.....	140
6.4.3	Lavado de rebollo	146
6.5	Estudio de post-tratamiento con filtro de carbón activo	151
6.5.1	Análisis textural y de química superficial de los carbones	152
6.5.2	Estudio de emisiones.....	155
6.6	Valoración de parámetros experimentales que permitan optimizar la reducción de emisiones en el aprovechamiento energético de biomasa	159
7	CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.....	161
7.1	Conclusiones.....	161
7.2	Líneas futuras.....	164
8	DIVULGACIÓN CIENTÍFICA	167
9	REFERENCIAS	169

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Usos para el aprovechamiento de la biomasa. Adaptado de ref. (Ragauskas <i>et al.</i> , 2006).	16
Figura 2 - Procesos de conversión de biomasa (adaptado de Bergman <i>et al.</i> , 2010).	19
Figura 3 - Descomposición termogravimétrica de los componentes de la biomasa (adaptado de Caballero <i>et al.</i> , 1997).	33
Figura 4 - Pellets obtenidos (A) y molino de bolas empleado (B).	74
Figura 5 - Sistema acoplado TG/MS.	77
Figura 6 - Termobalanza (A) y espectrómetro de masas (B).	77
Figura 7 - Muestras obtenidas tras molienda (A) y una vez introducidas en termobalanza (B).	78
Figura 8 - TG y DTG en pirólisis de oxalato cálcico y emisiones asociadas al dióxido de carbono y agua.	80
Figura 9 - Reperesentación de la intensidad (relación $m/z = 44$) para distintos pesos (detalle del tercer paso de pirólisis del oxalato cálcico).	81
Figura 10 - Relación intensidad iónica - peso de la muestra para el tercer paso de pirólisis de oxalato cálcico.	81
Figura 11 - Espectros de masa de a) CO_2 b) NO_2 c) CH_3Cl d) SO_2 e) benceno y f) tolueno.	84
Figura 12 - Ajuste del modelo cinético empleado a las diferentes etapas de degradación térmica en biomasa (ejemplo: combustión de orujillo de aceituna).	86
Figura 13 - Curva TG y DTG para los diferentes caudales aplicados en la combustión de orujillo de aceituna.	87
Figura 14 - Emisión de CO_2 y SO_2 para los diferentes caudales aplicados en la combustión de orujillo de aceituna.	88
Figura 15 - Emisión de NO_2 y CH_3Cl para los diferentes caudales aplicados en la combustión de orujillo de aceituna.	88
Figura 16 - Emisión de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para los diferentes caudales aplicados en la combustión de orujillo de aceituna.	89
Figura 17 - Curvas TG y DTG para los diferentes caudales aplicados en la pirólisis de orujillo de aceituna.	89
Figura 18 - Emisiones de CO_2 y SO_2 para los diferentes caudales aplicados en la pirólisis de orujillo de aceituna.	90
Figura 19 - Emisiones de NO_2 y CH_3Cl para los diferentes caudales aplicados en la pirólisis de orujillo de aceituna.	90
Figura 20 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para los diferentes caudales aplicados en la pirólisis de orujillo de aceituna.	91
Figura 21 - Selección de la velocidad de calentamiento dependiendo de las emisiones asociadas (en este caso, a la combustión de orujillo de aceituna para dióxidos de carbono y azufre).	92
Figura 22 - Equipo de ultrasonidos empleado en la experiencia.	94
Figura 23 - Acoplamiento del filtro de carbón activo.	96
Figura 24 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (combustión).	100
Figura 25 - Emisiones de CO_2 y SO_2 para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (combustión).	102

Figura 26 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (combustión).	102
Figura 27 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para orujillo de aceituna a diferentes velocidades de calentamiento (combustión).....	103
Figura 28 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (pirólisis).	103
Figura 29 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (pirólisis).....	105
Figura 30 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (pirólisis).....	105
Figura 31 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para orujillo de aceituna a diferentes velocidades de calentamiento (pirólisis).	106
Figura 32 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) de los residuos puros en estudio (combustión).	109
Figura 33 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para los residuos puros (combustión).	111
Figura 34 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para los residuos puros (combustión).	112
Figura 35 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para los residuos puros (combustión).	112
Figura 36 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para los residuos puros (pirólisis).	113
Figura 37 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para los residuos puros (pirólisis).....	115
Figura 38 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para los residuos puros (pirólisis).	115
Figura 39 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para los residuos puros (pirólisis)....	116
Figura 40 - Curvas TG y DTG de las mezclas de orujillo y rebollo en combustión.	118
Figura 41 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (combustión).	120
Figura 42 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (combustión).	120
Figura 43 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (combustión).....	121
Figura 44 - Curvas TG y DTG para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (pirólisis).....	121
Figura 45 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (pirólisis).123	
Figura 46 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (pirólisis).	124
Figura 47 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (pirólisis).....	124
Figura 48 - Curva TG y DTG para las mezclas de orujo de uva y rebollo (combustión).	126
Figura 49 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para las mezclas de orujo de uva y rebollo (combustión)....	128
Figura 50 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para las mezclas de orujo de uva y rebollo (combustión).	128
Figura 51 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para las mezclas de orujo de uva y rebollo (combustión).....	129
Figura 52 - Curvas TG y DTG de las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).	129
Figura 53 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).....	131
Figura 54 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).....	131

Figura 55 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).	132
Figura 56 - Curvas TG y DTG de orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (combustión).	133
Figura 57 - Emisiones de dióxido de carbono y azufre para orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (combustión).	136
Figura 58 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (combustión).	136
Figura 59 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (combustión).	137
Figura 60 - Curvas TG y DTG de orujillo de aceituna tras el empleo de pre-tratamientos (pirólisis).	137
Figura 61 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para orujillo de aceituna tras el empleo de pre-tratamientos (pirólisis).	139
Figura 62 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (pirólisis).	139
Figura 63 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para orujillo de aceituna tras el uso de pre-tratamientos (pirólisis).	140
Figura 64 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para orujo de uva tras pre-tratamientos (combustión).	140
Figura 65 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para orujo de uva tras pre-tratamientos (combustión).	142
Figura 66 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para orujillo de uva con diferentes pre-tratamientos (combustión).	142
Figura 67 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para orujo de uva tras pre-tratamientos (combustión).	143
Figura 68 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para orujo de uva tras pre-tratamientos (pirólisis).	143
Figura 69 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para orujo de uva tras pre-tratamientos (pirólisis).	144
Figura 70 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para orujo de uva con diferentes pre-tratamientos (pirólisis).	145
Figura 71 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para orujo de uva tras pre-tratamientos (pirólisis).	145
Figura 72 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para rebollo tras pre-tratamientos (combustión).	146
Figura 73 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para rebollo tras pre-tratamientos (combustión).	148
Figura 74 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para rebollo con diferentes pre-tratamientos (combustión).	148
Figura 75 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para rebollo tras pre-tratamientos (combustión).	149
Figura 76 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para rebollo tras pre-tratamientos (pirólisis).	149
Figura 77 - Emisiones de CO ₂ y SO ₂ para rebollo tras pre-tratamientos (pirólisis).	150
Figura 78 - Emisiones de NO ₂ y CH ₃ Cl para rebollo con diferentes pre-tratamientos (pirólisis).	151
Figura 79 - Emisiones de benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈) para rebollo tras pre-tratamientos (pirólisis).	151

Figura 80 - Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para la serie de carbones SUPELCO.... 152

Figura 81 - Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para la serie de carbones LOT..... 153

Figura 82 - Espectros de absorción infrarroja (FT-IR) para las muestras de carbón seleccionadas.
..... 155

Figura 83 - Emisiones de dióxido de carbono y azufre para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (combustión)..... 156

Figura 84 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (combustión). 156

Figura 85 - Emisiones de benceno (C₆H₆) y tolueno (C₇H₈) para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (combustión). 157

Figura 86 - Emisiones de dióxido de carbono y azufre para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (pirólisis). 158

Figura 87 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (pirólisis)..... 158

Figura 88 - Emisiones de benceno (C₆H₆) y tolueno (C₇H₈) para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (pirólisis)..... 159

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Resumen de los datos de la evaluación del sistema TG-MS.....	80
Tabla 2 - Compuestos analizados y relación masa / carga seleccionada.	83
Tabla 3 - Resultados cinéticos para diferentes caudales en la combustión de orujillo de aceituna...87	87
Tabla 4 - Resultados cinéticos para diferentes caudales en la pirólisis de orujillo de aceituna.89	89
Tabla 5 - Resumen TG/DTG para la combustión de orujillo de aceituna a diferentes velocidades de calentamiento.	100
Tabla 6 - Resultados cinéticos de las diferentes velocidades de calentamiento en la combustión de orujillo de aceituna.	101
Tabla 7 - Resumen TG/DTG para la pirólisis de orujillo de aceituna a diferentes velocidades de calentamiento.....	104
Tabla 8 - Resultados cinéticos para las diferentes velocidades de calentamiento en la pirólisis de orujillo de aceituna.	104
Tabla 9 - Características generales de los residuos puros en estudio (de Arranz <i>et al.</i> , 2011).....	107
Tabla 10 - Análisis elemental de los residuos puros.	108
Tabla 11 - Contenido en metales (expresado en %) de las cenizas de las muestras puras.	108
Tabla 12 - Resumen TG/DTG para los residuos puros en combustión.	109
Tabla 13 - Resultados cinéticos obtenidos para los residuos puros (combustión).....	110
Tabla 14 - Resumen TG/DTG para residuos puros en pirólisis.....	113
Tabla 15 - Resultados cinéticos para los residuos puros (pirólisis).	114
Tabla 16 - Análisis elemental (expresado en %) de las mezclas orujillo de aceituna-rebollo.....	117
Tabla 17 - Resumen TG/DTG para mezclas de orujillo-rebollo (combustión).	118
Tabla 18 - Datos cinéticos para las mezclas de orujillo de aceituna - rebollo (combustión).	119
Tabla 19 - Resumen TG/DTG para mezclas de orujillo de aceituna-rebollo (pirólisis).....	122
Tabla 20 - Resultados cinéticos para las mezclas de orujillo de aceituna - rebollo (pirólisis).	122
Tabla 21 - Análisis elemental (expresado en %) de las mezclas orujo de uva-rebollo.	125
Tabla 22 - Resumen TG/DTG de las mezclas de orujo de uva-rebollo en combustión.....	126
Tabla 23 - Resultados cinéticos de las mezclas de orujo de uva- rebollo (combustión).....	127
Tabla 24 - Resumen TG/DTG de las mezclas de orujo de uva-rebollo en pirólisis.	130
Tabla 25 - Resultados cinéticos de las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).	130
Tabla 26 - Análisis de cenizas de las muestras con diferentes lavados (expresado en %).....	133
Tabla 27 - Resumen TG/DTG de los diferentes pre-tratamientos de orujillo de aceituna en combustión.	134
Tabla 28 - Resultados cinéticos para orujillo de aceituna y sus pre-tratamientos (combustión)....	134
Tabla 29 - Resumen TG/DTG de los diferentes pre-tratamientos para orujillo de aceituna en pirólisis.....	137
Tabla 30 - Resultados cinéticos para los diferentes pre-tratamientos de orujillo de aceituna (pirólisis).....	138
Tabla 31 - Resumen de los datos TG/DTG de los diferentes pre-tratamientos para la combustión de orujo de uva.....	141
Tabla 32 - Resultados cinéticos para los diferentes pre-tratamientos de orujo de uva (combustión).	141

Tabla 33 - Resumen de los datos TG/DTG para los pre-tratamientos aplicados a orujo de uva en pirólisis.	143
Tabla 34 - Resultados cinéticos para los diferentes pre-tratamientos de orujo de uva (pirólisis)...	144
Tabla 35 - Resumen TG/DTG para los pre-tratamientos aplicados a rebollo en combustión.....	146
Tabla 36 - Resultados cinéticos para las muestras pre-tratadas de rebollo (combustión).....	147
Tabla 37 - Resumen TG/DTG para pre-tratamientos aplicados a rebollo en pirólisis.	149
Tabla 38 - Resultados cinéticos para las muestras pre-tratadas de rebollo (pirólisis).....	150
Tabla 39 - Características texturales de los carbones activados.....	154
Tabla 40 - Valoración de la efectividad de los diferentes tratamientos llevados a cabo en la reducción de emisiones durante el aprovechamiento energético de la biomasa.	160

GLOSARIO DE TÉRMINOS

bh: Base húmeda.

bs: Base seca.

C: Muestra control

Char_{db}: Porcentaje en cenizas en las curvas termogravimétricas.

DTA: Análisis térmico diferencial (del inglés, Differential Thermal Analysis).

DTG: Termogravimetría derivada (del inglés, Derivative Thermo Gravimetry).

DTG_{max}: Máximo valor en la curva DTG (expresado en % s⁻¹).

FTIR: Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier.

IR: Infrarrojos.

L: Muestra de esta experiencia que ha sido lavada.

LC: Cromatografía líquida.

MS: Espectrometría de masas.

m/q ó m/z: Relación masa/carga.

ND: No detectado / No determinado.

PW: Ancho de pico en las curvas DTG (expresado en °C).

pzc: Punto de carga cero (del inglés: point of zero charge).

TG: Termogravimetría.

TGA: Análisis termogravimétrico.

TLC: Cromatografía de capa fina.

T_{peak}: Temperatura a la cual se alcanza el máximo valor en las curvas DTG (temperatura de pico, en °C).

US: Muestra sometida a lavado con ultrasonidos.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El uso masivo de los combustibles fósiles en la sociedad actual, su carácter limitado, con las consecuentes fluctuaciones en los mercados y sus repercusiones en los factores geopolíticos debido a la dependencia energética, hacen imprescindible la búsqueda de fuentes de energía alternativas. No menos importante es el aumento de la concentración de dióxido de carbono atmosférico debido a la explotación de estos recursos, que conlleva un incremento del efecto invernadero y el consecuente calentamiento global.

Por otra parte, con respecto a la generación eléctrica, la producción de la misma en plantas térmicas o nucleares provoca la emisión a la atmósfera de dióxido de carbono, dióxido de silicio, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, metano, metales pesados, partículas y sustancias radiactivas. Estas emisiones están relacionadas con otros problemas medioambientales como la lluvia ácida o la destrucción de la capa de ozono.

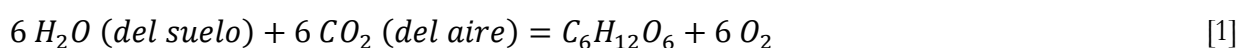
Todos estos factores han llevado a la necesidad de buscar fuentes de energías renovables, abundantes y limpias que constituyan una alternativa real a los combustibles fósiles. Además, en el campo de las energías renovables, se ha alcanzado una gran madurez tecnológica, en especial en el caso de la tecnología eólica, solar y de combustión de biomasa.

En concreto, el aprovechamiento energético de la biomasa, que cubre un amplio rango de materiales como madera y residuos forestales, paja, residuos agrícolas y agroindustriales, desechos urbanos o algas, ha cobrado un gran protagonismo en los últimos años (IDAE, 2005; EFIMEX, 2009). Esto es debido, principalmente, a su nula emisión neta de CO₂, la no generación de residuos de difícil tratamiento y la posibilidad de emplear residuos industriales forestales o agrícolas, así como el consecuente desarrollo de áreas rurales o empobrecidas (aprovechándose áreas abandonadas, material agrícola predominante en estas zonas, etc.). En este último caso, se contribuye a generar un gran volumen de empleo, haciendo dichas áreas menos dependientes de las fuentes de energía tradicionales (Openshaw, 2010). De hecho, se estima que aproximadamente entre el 8 % y el 14 % del consumo energético mundial procede de la biomasa, ascendiendo al 80% para los países en vías de desarrollo. Consecuentemente, en la actualidad existe un gran número de empresas dedicadas al aprovechamiento energético de la biomasa y a la fabricación de equipos para su tratamiento o de equipos de calefacción doméstica.

La biomasa se emplea para obtener energía, ya sea de forma directa mediante procesos de combustión, gasificación o pirólisis, o de forma indirecta empleando levaduras que transformen los azúcares de la biomasa en alcohol y otros productos más interesantes desde el punto de vista industrial. Así pues, la biomasa puede definirse como el “conjunto de materia orgánica que haya tenido su origen inmediato como consecuencia de un proceso biológico, ya sea de origen vegetal o animal” (Jarabo, 1999).

La energía contenida en la biomasa tiene su origen en el crecimiento de la planta, que fija el CO₂ atmosférico mediante el proceso de fotosíntesis, el cual se lleva a cabo en los cloroplastos a través de la clorofila contenida en éstos.

De forma general, la reacción global se podría resumir en la Ecuación 1, captándose 673 kilocalorías de energía solar por cada mol de glucosa obtenido.



Como ventajas, la biomasa ofrece una menor emisión de gases de efecto invernadero (entre ellos dióxido de carbono) a la atmósfera, en comparación con los combustibles fósiles. De esta manera, el dióxido de carbono liberado es igual o menor al captado por las plantas en su crecimiento. Asimismo, se minimiza la emisión de contaminantes sulfurados o hidrogenados, del mismo modo que apenas se generan partículas sólidas durante el aprovechamiento energético.

Adicionalmente, el aprovechamiento industrial de la masa forestal residual hace que las zonas forestales se saneen, evitándose así la proliferación y fácil propagación de incendios, facilitando la repoblación de la masa forestal, mejorando la calidad del arbolado y facilitando la movilidad por el monte. Otro aspecto a tener en consideración es que, con el fin de producir biomasa, la reforestación de tierras agrícolas o deforestadas con cultivos energéticos, herbáceos o leñosos contribuye a la retención de agua y a la disminución de la erosión y desertificación.

Desde el punto de vista socioeconómico, la biomasa fomenta de forma factible la generación de empleo y el progreso de las áreas rurales o en vías de desarrollo, con el consecuente impulso de un mercado con una demanda continua y sin fluctuaciones importantes que genera puestos de trabajo, revalorizándose a su vez los productos de estas zonas (Marrison y Larson, 1996).

Con respecto a la agricultura, la posibilidad de dedicar parte de sus terrenos a prácticas distintas a las habituales (siempre evitando la competencia con usos destinados a la producción de alimentos) supone un equilibrio en los ingresos de los agricultores, al darse un mercado más diversificado y amplio para los productos y residuos generados en el campo.

La contribución a una menor dependencia externa en el suministro de combustibles, además de fomentar el desarrollo rural, es una de las principales ventajas asociadas a la biomasa. El uso de biomasa en calefacciones de viviendas u otros edificios son alternativas firmes al uso de gas natural y demás combustibles fósiles. Las centrales de producción específica de biomasa y las plantas de co-combustión, además de las instalaciones alimentadas con biomasa, también contribuyen a la menor dependencia energética de las regiones donde se encuentran (IDAE, 2005; EFIMEX, 2009).

Las ventajas anteriores han motivado la proliferación de un número cada vez mayor de plantas de aprovechamiento energético de biomasa, encontrándose una gran diversidad de instalaciones que difieren en función de las características físico-químicas de los biocombustibles requeridos por los usuarios.

De esta forma, en España, se cuenta con instalaciones de este tipo en Utiel, Jaén, Jerez de la Frontera, Sevilla, Brión, Villafranca, Pozuelo, Ávila, Zaragoza, Montoro, Madrid, Míajadas, Mérida, etc. Con ello, el suministro de recursos biomásicos adecuados para su empleo en los procesos termoquímicos correspondientes se ha convertido en un imperativo.

Algunos informes indican que actualmente la producción mundial de biomasa leñosa se sitúa en torno a $10 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (base seca) (Ragauskas *et al.*, 2006). En un escenario en el que la biomasa adquiera un mayor protagonismo, será necesario el estudio de las posibilidades que permiten emplear recursos hasta ahora descartados debido a algún inconveniente en su aprovechamiento. Éste es el caso del orujo de aceituna o de uva, cuya problemática será descrita en apartados posteriores.

Por otra parte, la necesidad de un mayor rendimiento en el proceso de obtención de energía, así como el control de sus emisiones, se presenta como uno de los grandes retos en la investigación en el campo de la biomasa (Hall y Scrase, 1998). Además, la expansión de áreas dedicadas exclusivamente al uso de biomasa puede tener efectos negativos en el medio ambiente como la deforestación, aparte de la competencia con cultivos destinados a la alimentación. Por consiguiente, y tal como se pone de manifiesto en diferentes estudios llevados a cabo al respecto, se hace necesario un uso sostenible de la biomasa que no deje de considerar las limitaciones anteriores (Bartle y Abadi, 2010; Huber *et al.*, 2006).

A la hora de clasificar la biomasa, se puede tener en consideración un gran número de factores, tales como la composición química, lignocelulósica, procedencia, composición volátil, reactividad con el oxígeno, etc. Muchas de estas clasificaciones tienen como objetivo intentar predecir (con mayor o menor éxito) algunos comportamientos de los compuestos biomásicos (IDAE, 2005; EFIMEX, 2009).

En general, la biomasa suele clasificarse en diferentes tipos:

- Vegetal: Es la consecuencia directa de la fotosíntesis de las plantas.
- Animal: Procedente de los seres vivos de origen animal y sus residuos.
- Residual: La originada por los seres humanos y animales una vez que usan parte de la biomasa a su disposición, constituyendo el resto residuo no usado.

Como fuentes de biomasa, se pueden considerar:

- La biomasa natural (de bosques y zonas no cultivadas).
- Los residuos agrícolas, forestales, ganaderos, industriales o urbanos (con la ventaja de eliminar residuos y así contribuir a la conservación del medio ambiente). Ésta es una de las fuentes de biomasa más importantes.
- Los excedentes de cosechas agrícolas.
- Biomasa producida expresamente para fines energéticos mediante cultivos específicos (con una mayor densidad de biomasa por área, pero con el inconveniente de monopolizar los terrenos).

Por otro lado, la biomasa se puede transformar en energía útil directamente, como combustible, o indirectamente, transformándola en productos con elevado poder calorífico (biodiesel o bioetanol, carbón, gas de síntesis, etc.). La Figura 1 muestra un esquema de los usos que se contemplan para el aprovechamiento de la biomasa, en el sentido más amplio de la palabra, que ha sido denominado recientemente como “Biorefinería”.

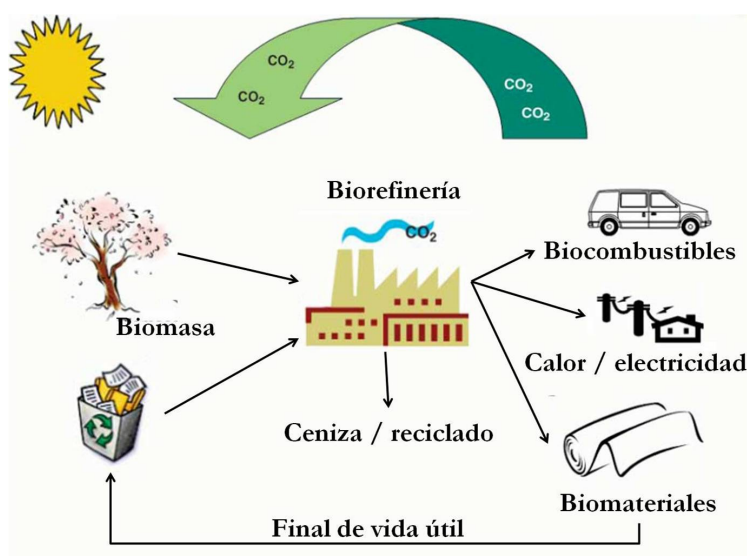


Figura 1 - Usos para el aprovechamiento de la biomasa. Adaptado de ref. (Ragauskas *et al.*, 2006).

Normalmente, la biomasa no se suele usar sin tratamientos previos, ya que es húmeda y poco densa. Por ello, hay que transformarla en combustibles sólidos, líquidos o gaseosos que cumplan las siguientes condiciones:

- Alto contenido energético por unidad de volumen y bajo contenido en cenizas.
- Fácilmente transportable.
- Bajo contenido en azufre y nitrógeno en comparación con combustibles fósiles (con la consecuente menor contribución a la lluvia ácida al generarse menor cantidad de óxidos de azufre y nitrógeno).

Algunos residuos agrícolas o ganaderos pueden ser utilizados como abono, dado que mejoran las propiedades físicas y biológicas del suelo. Otros son consumidos en el sector de la ganadería, como la paja. No obstante, hay otros residuos cuyo contenido energético los hace susceptibles de ser empleados como fuente de energía, y que frecuentemente suponen un problema medioambiental para las empresas que los generan. Es en este caso en el que el uso energético de la biomasa es muy interesante. Los residuos más importantes en España son:

- Residuos forestales y de la industria de la madera: Son una importante fuente de biomasa. Como por ejemplo, restos de aserrado, ebanistería o procedentes del clareo o limpieza de bosques. Se considera que, de cada árbol destinado a la producción maderera, solamente se aprovecha comercialmente un 20 % del mismo, dejándose un 40 % en el campo, en las ramas y raíces, y otro 40 % en el proceso de aserrado (astillas, corteza y serrín). La mayoría de los desechos de aserrado se aprovechan para la generación de calor, mediante combustión directa. Los desechos del campo, en algunos casos, se utilizan como fuente de energía por parte de las comunidades de los alrededores.
- Residuos agrícolas y de la industria agroalimentaria: Los residuos de cosecha se definen como la parte de un cultivo que no constituyen la cosecha propiamente dicha y a aquella parte de la cosecha que no cumple con los requisitos de calidad mínima para ser comercializada como tal. Así, los restos de poda de cultivos leñosos pueden ser considerados residuos agrícolas. Estos materiales presentan un contenido hídrico y mineral variable, elevado contenido en materia orgánica, y una relación C/N generalmente alta. En un contexto más amplio, pueden considerarse como residuos agrícolas los subproductos de origen vegetal generados por las industrias de transformación agrícolas y algunos residuos agrícolas específicos. Como ejemplos, cabe

destacar los residuos de cereales (paja y rastrojos), de vegetales verdes, de frutales y poda de viña, entre otros. Con respecto a los residuos agroindustriales, puede mencionarse los procedentes de almazaras (orujos de aceituna), de la industria vinícola (orujo de uva), la agroindustria del arroz (cascarilla), de la molinería de cereales (harinilla, germen y salvado), de la agroindustria oleica (restos de semillas y harinas), de centrales hortofrutícolas (por ejemplo, residuos del tomate), etc.

- Residuos ganaderos y de la industria de transformación de la carne: Las granjas producen una gran cantidad de residuos húmedos en forma de estiércol de animales. La forma más tradicional de tratar estos residuos es esparciéndolos en los campos de cultivo, con el fin de usarlos como abono. Sin embargo, esta práctica puede conllevar sobrefertilización de los suelos y contaminación de las cuencas hidrográficas. Por otra parte, la industria alimentaria genera numerosos residuos y subproductos que pueden ser aprovechados como fuente de energía, cuyo tratamiento sería considerablemente costoso para la industria. Suelen tratarse de residuos sólidos y líquidos con alto contenido en azúcares y carbohidratos que pueden ser convertidos en combustibles gaseosos. Por ejemplo, residuos de procesamiento de carnes, aguas de lavado y precocido de carnes y vegetales, grasas y aceites vegetales.
- Residuos urbanos: Los centros urbanos generan diferentes formas de biomasa, como por ejemplo: residuos alimenticios, papel, cartón, madera, etc. Por otro lado, la basura orgánica en descomposición produce compuestos volátiles (metano, dióxido de carbono, etc.) que contribuyen al efecto invernadero. Estos compuestos tienen un alto valor energético que puede ser empleado para generar energías limpias.

Dependiendo de su naturaleza, la biomasa será sometida, de forma diferente, a un proceso de transformación con el fin de poder aprovechar al máximo la energía obtenida durante su aprovechamiento energético (IDAE, 2005; EFIMEX, 2009).

Son varios los procesos a los que la biomasa puede ser sometida para así obtener energía. Entre ellos, cabe destacar la extracción directa, los procesos bioquímicos y procesos termoquímicos adicionales a la combustión directa (Figura 2).

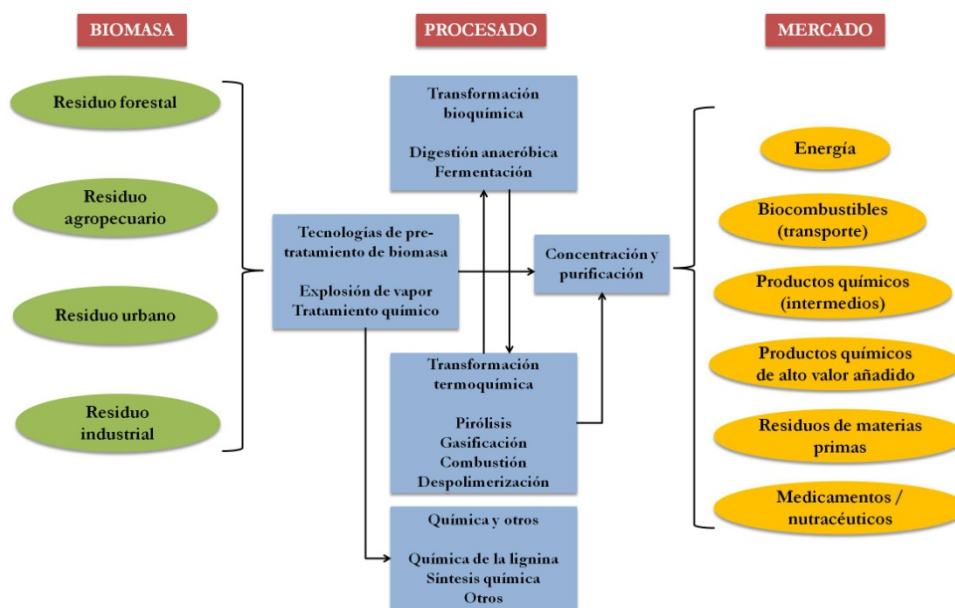


Figura 2 - Procesos de conversión de biomasa (adaptado de Bergman *et al.*, 2010).

La conveniencia de cada uno de estos procesos vendrá dada por el tipo de biomasa a utilizar.

- **Extracción directa:** Existen plantas que producen en su metabolismo hidrocarburos o compuestos muy hidrogenados, de gran poder calorífico, que se pueden usar directamente como combustibles. Además, estos compuestos se pueden obtener fácilmente mediante extracción directa, es decir, utilizando disolventes como acetona, éter, etc.
- **Procesos bioquímicos:** Son procesos realizados por organismos concretos, contenidos en la biomasa, o bien añadidos. Se usan para tratar la biomasa de alto contenido de humedad (lo cual supondría un bajo rendimiento en el uso de esta materia en procesos termoquímicos) y así obtener etanol mediante la fermentación alcohólica o metanol a través de la digestión anaerobia, así como biogas mediante procesos de digestión.
- **Procesos termoquímicos:** En ellos, se ven implicadas reacciones químicas irreversibles que se desarrollan a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación, dependiendo de la mayor o menor presencia de oxígeno (pirólisis, gasificación o combustión).

En el caso de los procesos termoquímicos, los combustibles sólidos de biomasa se encuentran disponibles en una gran variedad de formas. Entre ellas, se incluyen las formas originales en que se encuentran en la naturaleza (troncos, paja, etc., generalmente triturados y tamizados hasta tamaños de partícula inferiores a 2 mm), y también productos procesados como chips, pellets, briquetas o

combustibles pulverizados (provenientes principalmente de residuos forestales y de la industria de la madera y en algunos casos de residuos agrícolas).

Así, y dependiendo de las características, tipo y procedencia de la biomasa, puede hacerse necesaria la aplicación de ciertos tratamientos físicos previos que, en muchos casos, son de gran importancia para que la biomasa pueda competir de forma real con otras fuentes de energía que son, a priori, más eficientes (Caputo *et al.*, 2005). Los pretratamientos más comunes son el secado, el astillado y la pelletización. Su uso está siendo cada vez más amplio a nivel internacional, desarrollándose un mercado importante (Junginger *et al.*, 2009).

En el caso del secado, y para satisfacer las exigencias energéticas, se debe reducir la humedad de la biomasa a un 25 % como mínimo, recomendándose valores entre 8-15 %, típicos en muestras de biomasa tras el secado (García-Maraver *et al.*, 2014). La humedad de la biomasa y la duración del correspondiente secado dependerán de la naturaleza de la misma, el clima, la elaboración, la forma de almacenaje y la época de obtención. El secado solar de biomasa presenta alternativas a los secaderos convencionales, permitiendo una reducción del consumo de energía en el proceso (Montero, 2005).

El proceso de astillado consiste en cortar y moler la madera hasta reducirla a partículas de pequeño tamaño, del orden de centímetros (astillas). Para producir una unidad de peso seco de astillas, la cantidad inicial a utilizar variará en función de la densidad del producto que se astilla.

Para llegar al producto final, es decir, pellets o briquetas para su uso en calderas de biomasa, normalmente se deben llevar a cabo una serie de pasos previos, ya comentados, como el secado y astillado, aumentando así el precio del producto final. No obstante, son tantas las ventajas que presentan los productos densificados que hacen rentable el procesado de los mismos (Bridgwater, 2006; Arranz, 2011; Obidzinski, 2014; Sepúlveda, 2014; García-Maraver *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2015).

Así, en el caso de la pelletización, es importante que los niveles de humedad y el tamaño de partícula sean óptimos según el tipo de material a tratar, para que el rendimiento de la maquinaria empleada en el proceso y la consistencia de los pellets y briquetas sean los adecuados (Miranda *et al.*, 2010; Sepúlveda, 2014).

De esta forma, los equipos de densificación normalmente cuentan con sistemas de alimentación y dosificación muy precisos, con motores dotados de variadores de frecuencia y automatismos que regulan los flujos, en caso de detectarse sobrecargas o falta de material.

En el caso de la fabricación de pellets, el proceso se lleva a cabo mediante un sistema de rodillos cilíndricos que rotan sobre la superficie de una matriz plana, generándose así presión sobre un manto de materia prima y forzándose el flujo de la biomasa a través de orificios con diámetros comprendidos entre 6 y 8 mm para los pellets y 5 y 10 cm para las briquetas, siendo el producto cortado por los rodillos a medida que sale la biomasa compactada (Arranz, 2011; Sepúlveda, 2014).

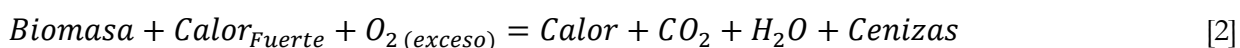
Generalmente, durante la pelletización no se requiere el uso de aditivos, ya que la propia biomasa contiene lignina, que actúa como aglutinante. No obstante, para ciertos tipos de biomasa, es necesario utilizar aglomerantes naturales como almidón de maíz o fécula de patata, encareciéndose el producto final y aumentando la contaminación durante la combustión de estos pellets (Marcos, 1994).

Posteriormente, el pellet se enfría en una cámara de aire frío, con el fin de aumentar su consistencia. Finalmente, los pellets se almacenan o bien se envasan en sacos de diferente capacidad.

Además, gran parte del mercado de biomasa se encuentra regulado legalmente (normas CEN/TS), debiéndose cumplir con una serie de requisitos con respecto a las dimensiones, contenido de humedad, ceniza y nitrógeno, si bien se hace necesario el desarrollo de un mercado internacional de forma similar al del carbón o petróleo. Asimismo, en el caso del aprovechamiento energético de la biomasa, se requiere igualmente un marco legislativo y fuentes sostenibles certificadas (Junginger *et al.*, 2009).

Según las condiciones de trabajo, se pueden diferenciar los siguientes procesos térmicos durante la obtención de energía a partir de biomasa:

Combustión. Consiste en someter la biomasa a oxidación en condiciones de elevada temperatura y con exceso de oxígeno, respecto al correspondiente a la estequiometría de la reacción, para que se complete la misma. Como producto final se obtiene calor, que puede usarse para producir vapor que mueva una turbina (en centrales térmicas) o para otros procesos a nivel industrial o doméstico. La combustión se puede resumir en la siguiente reacción:



Esto implica que el combustible (la biomasa) alcance unas temperaturas altas para mantener la reacción en presencia del comburente (oxígeno). La combustión se puede diferenciar en tres fases, que pueden darse progresivamente, solapándose en mayor o menor medida:

- Evaporación del agua que contiene la biomasa.

- Eliminación de volátiles a partir de los 200 °C. Aproximadamente un 80 % de la biomasa se convierte en compuestos volátiles a esta temperatura.
- Combustión del residuo carbonoso a partir de 500 °C.

Los factores que afectan al proceso, que normalmente son dependientes entre sí, son la proporción de oxígeno, la temperatura de combustión y las características del combustible (Miranda, 2005). Estas últimas son importantes en la combustión, bien sea desde el punto de vista físico, químico o térmico:

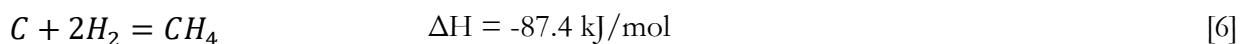
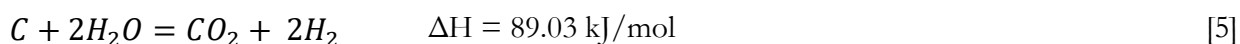
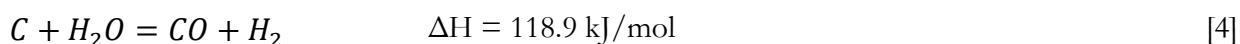
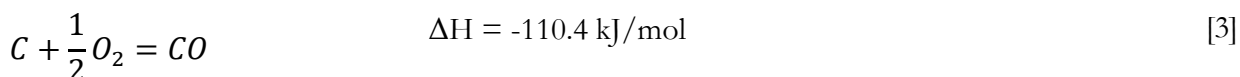
Características físicas:

- Granulometría: Un tamaño de partícula más pequeño favorece la transferencia de calor y, por consiguiente, la combustión.
- Densidad: Una alta densidad y contenido de carbono fijo facilitan la combustión y el rendimiento del proceso global.
- Humedad: Un mayor contenido en humedad provoca un menor rendimiento de la combustión.

Características químicas: La biomasa debe contener bajos niveles de azufre, cloro y flúor (de forma general se cumplen estas condiciones), ya que de lo contrario se propiciaría la formación de ácidos que pueden provocar problemas de corrosión en el equipo, además de la emisión de subproductos tóxicos perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

Características térmicas: El combustible debe tener un poder calorífico elevado para así obtener un gran rendimiento en el proceso.

Gasificación. Se trata de una oxidación parcial, producida por el calentamiento de la biomasa con un defecto de oxidante. Estas condiciones favorecen la formación de monóxido de carbono, hidrógeno y metano en distintas proporciones, dependiendo de la materia prima y las condiciones empleadas. Las reacciones más destacadas durante la gasificación son:



Como se puede observar en estas ecuaciones, el hecho de que la biomasa posea un contenido moderado en humedad favorece la formación de hidrógeno y metano, aumentando de este modo

el poder calorífico del gas obtenido. Sin embargo, si la humedad es excesiva, se tiene el mismo efecto negativo que en el caso de la combustión. Es por ello que normalmente se trabaja con biomasa seca y se añade vapor de agua al sistema, de forma que se pueda controlar la humedad del combustible.

Pirólisis. Es la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte. De esta forma se obtienen combustibles líquidos o sólidos, además del gas, en función de la composición de la biomasa y otras condiciones. Las etapas que la constituyen son:

- Pérdida de agua (hasta 200 °C).
- Entre los 200 – 250 °C, los constituyentes menos estables se descomponen y se libera agua, óxidos de carbono e hidrocarburos líquidos oxigenados (como alcoholes y ácidos).
- A partir de 275 °C, se generan casi todos los hidrocarburos líquidos, siendo este proceso exotérmico (recalentándose el medio hasta los 300 – 350 °C).
- Por encima de los 300 °C, se forman productos carbonosos de alto peso molecular (alquitranes).

Los productos finales obtenidos dependen de las propiedades de la biomasa, temperatura, presión de operación, y de los tiempos de retención del material en el reactor.

Aunque la biomasa es una forma de obtención de energía poco agresiva con el medio ambiente, no hay que olvidar que durante su procesado se pueden liberar una serie de contaminantes tanto en estado sólido, líquido o gaseoso, siendo los mecanismos de reacción y formación muy variados y, en algunos casos, no estudiados en detalle.

Entre los contaminantes más comunes caben destacar cenizas, alquitrán, y compuestos gaseosos, pudiendo contener componentes tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. Aparte de la producción de dióxido de carbono y óxidos de azufre y nitrógeno, se han identificado innumerables subproductos de la biomasa. Entre ellos destacan los terpenos, alcoholes, aldehídos, furfurales, compuestos aromáticos, etc (Bridgwater *et al.*, 1995).

La magnitud de las emisiones gaseosas asociadas a los procesos termoquímicos mencionados dependerá del tipo de biomasa utilizada y los factores agronómicos asociados a la misma, ya que la forma de cultivo y el tiempo de recolección influyen considerablemente en los precursores de los contaminantes emitidos.

Los efectos nocivos de estos contaminantes pueden tener repercusión en la salud humana y en el medio ambiente. En el primer caso, al liberarse la mayoría de los contaminantes a través del aire,

éstos suelen acceder al organismo a través de las vías respiratorias, pudiendo dar origen a innumerables efectos nocivos como enfermedades respiratorias, leucemia o diferentes tipos de cáncer. En el segundo caso, muchos contaminantes (en especial los inorgánicos) contribuyen a fenómenos tales como la lluvia ácida o el efecto invernadero (Martins *et al.*, 2009; Reid *et al.*, 2005; Spracklen *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2004).

Así, la necesidad de reducir todo tipo de emisiones relacionada con la biomasa ha despertado recientemente el interés de la comunidad científica, y diversos autores han estudiado diferentes métodos para intentar reducir, captar o tratar los contaminantes nocivos citados con anterioridad, como se comentará más adelante en este trabajo.

1.2 Antecedentes

La biomasa es cada vez más importante desde un punto de vista global. Se prevé que el uso de pellets se incrementará en los próximos años, con efectos positivos sobre el medio ambiente, ya que aumentará el empleo en zonas rurales y mejorará el suministro de energía, siendo las regiones que usen biomasa menos dependientes económicamente.

En cuanto al consumo de pellets, en España se centra básicamente en el hogar, utilizándose en estufas equipadas con sistemas automáticos de alimentación.

La investigación referente a la densificación de biomasa actualmente se orienta al estudio de los mecanismos para optimizar los procesos de densificación con diferentes residuos biomásicos (Sultana *et al.*, 2010), así como las características internas de los pellets (Jensen *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2011).

Además, la optimización del proceso de obtención de energía a partir de pellets sigue siendo un tema de interés para algunos investigadores (Perzon, 2010; Verma *et al.*, 2011 y 2012). Así, en los últimos años, se han llevado a cabo estudios de la calidad de los pellets.

Con el fin de encontrar materias primas con unas adecuadas características para su mejor procesado (incluida la pelletización), muchos autores han estudiado diferentes mezclas de residuos para así conocer las proporciones ideales de los mismos (Gil *et al.*, 2010a). Estas mezclas suelen estar compuestas por biomasa leñosa y un residuo de tipo agroindustrial con peores propiedades para el pelletizado, mayores proporciones en nitrógeno y azufre, y contenidos en minerales más elevados que pueden derivar en la generación de cantidades excesivas de cenizas y contaminantes (Arranz, 2011; Sepúlveda, 2014; García-Maraver *et al.*, 2015).

Extremadura cuenta con una gran cantidad y variedad de residuos agrícolas y de industrias agrotransformadoras. Dentro de los segundos destacan, por las cantidades producidas, los orujos de aceituna y uva.

En Extremadura se genera una gran cantidad de orujillo de aceituna, localizado principalmente en la provincia de Badajoz (especialmente en las comarcas de Tierra de Barros, Sierra Suroeste y La Serena). Concretamente, en el año 2007 se generaron 126000 t en la provincia de Badajoz y 10000 t en la provincia de Cáceres (Área de Máquinas y Motores Térmicos, 2010). Por otra parte, en los últimos diez años la superficie forestal de Extremadura ha crecido en casi medio millón de hectáreas. Además, la provincia de Cáceres es hoy la de mayor extensión de monte arbolado de España, con 1029507 ha, seguida de Badajoz, con 891743 ha, Cuenca, 701344 ha, y a mayor distancia, la provincia de Huelva, con 539922 hectáreas (Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, 1997-2007). Debido a la situación del sector olivarero en Extremadura, se origina una gran cantidad de residuos agrícolas procedentes de los procesos relacionados con la obtención del aceite. La gestión de estos subproductos supone un problema para las industrias que los generan debido, por un lado, al poder contaminante de algunos de ellos, y por otro, al coste de su tratamiento.

El orujo de uva es otro residuo importante en Extremadura. Se trata de un residuo que es generado en bodegas (principalmente en la comarca de Tierra de Barros), pero sus cantidades son inferiores a las del orujillo de aceituna. En 2007 se generaron unas 12000 t de residuo (Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, 1997-2007). De nuevo, se trata de un residuo de difícil y costosa gestión, que se caracteriza por su contenido elevado en azufre y nitrógeno elemental (Miranda *et al.*, 2012).

Dentro de la distribución de la superficie forestal arbolada en función de las especies principales, destacan las frondosas y, entre ellas, el género *Quercus*, que supone más del 82% de la superficie total arbolada. El rebollo (*Quercus pyrenaica*) ocupa, como especie principal, una superficie total de 90663 ha, es decir, el 4,7% de la superficie total arbolada de Extremadura, localizándose prácticamente en su totalidad en la provincia de Cáceres. Aunque supone un pequeño porcentaje del total, esta especie no tiene aplicación industrial, empleándose únicamente como leña. De hecho, los residuos obtenidos en la limpieza del monte procedentes de esta especie, entre otras, son simplemente desechados (Arranz, 2011).

De esta forma, el aprovechamiento energético de los orujos de aceituna y uva está más que justificado, ya que la mezcla de los mismos con otro tipo de biomasa (en este caso forestal,

tratándose de rebollo) podría ser una forma adecuada de obtener un aprovechamiento energético a partir de unos residuos que, de esta u otra forma, deberían ser igualmente tratados y gestionados.

Por otra parte, cada vez se tiene un mayor interés en el conocimiento de las emisiones de toda clase de biomasa, desde residuos urbanos hasta residuos forestales (Grigante *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2011), debido a las posibles consecuencias negativas de las mismas (Williams *et al.*, 2012).

De esta manera, a lo largo de los años, se han desarrollado diferentes técnicas de detección de contaminantes químicos liberados durante el aprovechamiento energético de la biomasa, destacando entre todos ellos el sistema acoplado de termogravimetría-espectrometría de masas (TG-MS), apoyado por un gran número de investigadores (Statheropoulos *et al.*, 1998; Pandey *et al.*, 2015).

De igual modo, muchos trabajos van encaminados al conocimiento de los mecanismos que acontecen en el proceso de degradación térmica de la biomasa, algunos de los cuales podrían explicar la presencia o ausencia de contaminantes liberados a la atmósfera. En este caso, el contenido en minerales o de compuestos lignocelulósicos de la biomasa juega un papel clave (Hanaoka *et al.*, 2005; Jones *et al.*, 2007a y b).

Finalmente, varios autores han propuesto diferentes medidas para controlar los contaminantes en estudio, como se detallará en los siguientes capítulos, siendo el pre-tratamiento, la selección adecuada de los residuos biomásicos y el post-tratamiento algunas de las más importantes (Bridgwater *et al.*, 1995).

Teniendo en consideración estas líneas generales de investigación y observando la escasa aportación científica en lo referente a este tema, resulta interesante el estudio de las emisiones asociadas al aprovechamiento energético de residuos biomásicos procedentes de nuestra región, sugiriéndose además una serie de medidas de reducción de las mismas mediante diversos métodos.

1.3 Alcance del trabajo

El grupo de investigación ENERMYT (Grupo de Energía del Área de Máquinas y Motores Térmicos de la Universidad de Extremadura), trabaja en varias líneas de investigación, siendo la densificación de la biomasa una de las prioritarias, dentro del estudio del aprovechamiento energético de la biomasa.

Dirigido actualmente por la Dra. María Teresa Miranda García-Cuevas, este grupo cuenta con una gran experiencia en la investigación de la biomasa, habiendo desarrollado numerosos estudios relacionados con la caracterización, secado y utilización de residuos biomásicos, muchos de ellos

teniendo su origen bajo la anterior dirección del Dr. Sebastián Rojas Rodríguez, dando lugar a múltiples convenios con empresas y proyectos de investigación. Concretamente, este trabajo se inició mediante el Proyecto de investigación 3PR05C030, titulado “Aprovechamiento selectivo de diferentes fracciones residuales del tratamiento de alperujos”, cuya investigadora principal es la Dra. Teresa Miranda, y los trabajos asociados a una beca predoctoral concedida a José Ignacio Arranz, en el marco de los Programas y las Prioridades Establecidas por el III PRI+D+I (2005-2008), que derivó en la tesis doctoral titulada "Análisis del densificado de la combinación de diferentes residuos biomásicos" (Arranz, 2011).

Por otra parte, dentro de un Proyecto de Cooperación entre Grupos de Investigación y Empresas, se concedió, por parte de la Dirección General de Modernización e Innovación Tecnológica del Gobierno de Extremadura, el Proyecto de Valorización del Sector Corchero de Extremadura (PCJ1005), del cual derivó, a partir de parte de los resultados obtenidos en el mismo, en la tesis doctoral titulada "Aprovechamiento selectivo para la valorización integral de residuos de la industria del corcho", defendida por Francisco José Sepúlveda Justo (Sepúlveda, 2014).

Además, trabajos como el contrato de I+D titulado “Inventario de recursos forestales, modos de intervención y alternativas de aprovechamiento en el Robledal de La Solana y su entorno” y el proyecto de investigación "Valoración de residuos biomásicos mediante densificación combinada" fueron importantes para su desarrollo.

La idea de este trabajo surge tras los buenos resultados obtenidos por parte de los residuos biomásicos en estudio, los cuales deben ser valorados no sólo desde el punto de vista energético y comercial, sino también desde el punto de vista medioambiental, proponiendo en caso necesario las medidas pertinentes para la reducción de los contaminantes emitidos.

Uno de los principales problemas relacionado con el aprovechamiento de estos residuos es la liberación de contaminantes gaseosos, inorgánicos u orgánicos, nocivos tanto para la salud humana como para el medio ambiente en general.

De este modo, el objetivo final de este trabajo es el estudio de la influencia que ciertos pretratamientos pueden tener en las características de descomposición térmica durante los procesos de combustión y pirólisis de la biomasa, así como el exhaustivo análisis de las emisiones asociadas a dichos procesos. Para la reducción de emisiones mediante pre-tratamientos se plantean técnicas como la dilución o la aplicación de lavados, además de la utilización de filtros de carbón activo como post-tratamiento del gas generado en el proceso.

Por otra parte, dada la importante correlación entre los mecanismos de degradación térmica de biomasa y las emisiones relacionadas, lo cual se pone de manifiesto en el paralelismo entre las curvas termogravimétricas y algunas emisiones, se realiza un estudio exhaustivo de la cinética implicada tanto en los procesos de pirólisis y combustión, siguiendo métodos que permiten hallar parámetros característicos del proceso, y conocer su modificación debido al previo tratamiento de la biomasa, poniéndose así de manifiesto, por ejemplo, las variaciones cinéticas debidas a la variación de componentes de la biomasa tales como los minerales presentes.

La elección de los residuos para tal fin se basa en su abundancia en la región. De esta manera, los subproductos de algunas industrias agro-transformadoras son una buena alternativa. Estos residuos concentrados se han utilizado tradicionalmente de forma directa en las industrias que los generan, en calderas industriales y sin ningún tipo de densificación previa, lo que hace difícil el proceso y siendo éste, por consiguiente, menos eficiente e interesante desde el punto de vista económico.

Es por ello que se hace necesaria la densificación, ya que de este modo se obtiene un producto con una densidad mayor que la materia prima, lo cual hace más fácil su manejo tanto durante el transporte como durante la última fase de obtención de energía. De hecho, la densificación es básica para la comercialización (tanto a nivel doméstico como industrial) de la biomasa en forma de pellets o briquetas.

Consecuentemente, una vez obtenidos los productos densificados, se debe tener en cuenta su comportamiento en combustión, gasificación y pirólisis, la cinética y eficiencia en el proceso y las emisiones de sustancias nocivas tales como compuestos orgánicos volátiles (entre ellos dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, etc.), que deben reducirse lo máximo posible.

Partiendo de estas premisas, en los siguientes capítulos se estudia el perfil de emisiones y la reducción de las mismas en el proceso de obtención de energía en biomasa.

1.4 Objetivos

Con los antecedentes descritos, en el presente trabajo se ha propuesto como objetivo general el estudio de la degradación térmica y la reducción de las emisiones asociadas principalmente al orujillo de aceituna y orujo de uva. Además, también se analizarán las asociadas al rebollo como posible biomasa de aportación para mejorar las características de ambos orujos.

De forma específica, se estudiarán los siguientes puntos:

- Estudiar la descomposición de orujo de aceituna, orujo de uva y residuos de rebollo en atmósfera inerte (argón) y oxidante (aire), durante el calentamiento.
- Monitorizar las emisiones (tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos) asociadas a la citada descomposición mediante análisis de espectrometría de masas.
- Aplicar diferentes métodos que permitan modificar los perfiles de intensidad asociados a estas emisiones tales como dilución en otros materiales biomásicos (residuos de rebollo), uso de diferentes velocidades de calentamiento y flujo de gas, lavado de las muestras y utilización de filtros de carbón activo.
- Valorar la influencia de los métodos descritos (cuando proceda) sobre los perfiles de descomposición termogravimétrica de los precursores, así como los patrones correspondientes a las emisiones seleccionadas.
- Analizar la cinética implicada en el proceso de descomposición térmica mediante la aplicación de modelos no dimensionales, determinando parámetros característicos como la energía de activación. Evaluar su modificación tras los tratamientos empleados.
- Definir las condiciones experimentales que permitan optimizar el proceso, proporcionando un material con características energéticas interesantes, cuya degradación térmica conlleve la emisión más favorable de los contaminantes estudiados.

Para ello, se realizaron las siguientes actividades, recogidas en este trabajo:

- Selección de residuos en estudio. Una vez analizadas las distintas opciones existentes en la comunidad extremeña, para este trabajo se optó por los siguientes residuos biomásicos:
 - Residuos de rebollo. Un árbol con escasos usos, que se encuentra concentrado en diversos robledales en la zona norte de la provincia de Cáceres. Como todas las biomasas lignocelulósicas, presenta características adecuadas para su densificación y su posterior uso térmico.
 - Orujillo de aceituna. Este subproducto de la almazara presenta unas propiedades aceptables para su uso térmico, pero suele mostrar elevados índices de elementos que pueden aumentar la emisión de contaminantes en su combustión.
 - Orujo de uva. Es un residuo similar al orujillo de aceituna, especialmente localizado en las industrias alcoholeras, donde se realiza su lavado.

- Caracterización exhaustiva de los residuos originales, mediante análisis tanto de sus propiedades físicas como termoquímicas.
- Densificación de los subproductos, teniendo en cuenta previamente su recogida y acondicionamiento. Preparación y densificación de mezclas de los residuos.
- Estudio del comportamiento térmico de los productos densificados mediante termogravimetría y espectrometría de masas. Aplicación de modelos cinéticos y análisis.
- Valoración de la influencia de la adición de rebollo sobre las emisiones de contaminantes relacionadas con el orujillo de aceituna y el orujo de uva.
- Estudio de la influencia de la variación de la velocidad de calentamiento y del flujo de gas durante el aprovechamiento térmico de los pellets obtenidos a partir de los residuos originales.
- Evaluación de la eficiencia del lavado previo de muestras en la reducción de emisiones.
- Análisis del uso de filtros de carbón activo para retener los contaminantes emitidos a la atmósfera por parte de los residuos originales.
- Estudio comparativo de resultados con la presencia/ausencia de los diferentes tratamientos considerados.

2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y CINÉTICA EN BIOMASA

2.1 Comportamiento térmico en biomasa

La biomasa lignocelulósica está formada principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Es por ello que se hace necesario comprender el comportamiento térmico de estos compuestos, el cual es diferente entre sí.

No obstante, el comportamiento térmico global de la biomasa no es directamente el sumatorio de dichos comportamientos térmicos, ya que normalmente los rangos de temperatura de descomposición de los componentes lignocelulósicos se solapan entre sí, y existen reacciones secundarias entre ellos. Con todo, numerosos investigadores han logrado con éxito modelizar el comportamiento térmico de la biomasa a partir del de sus constituyentes lignocelulósicos.

Baker (1978), Bradbury *et al.* (1979), Lipska-Quinn *et al.* (1985) y Antal y Varhegyi (1995) observaron que la proporción de los materiales lignocelulósicos en la biomasa tiene mucha influencia sobre las características de degradación térmica de ésta, influyendo en su cinética. El porcentaje de lignocelulósicos en biomasa dependerá básicamente de la naturaleza de la misma.

Por otra parte, estudios realizados por Koufopoulos *et al.* (1989), Milne (1981) y Shafizadeh y DeGroot (1976) para diferentes materiales lignocelulósicos mostraron que sus componentes presentan comportamientos térmicos distintos.

De este modo, se cree que la descomposición celulósica sigue dos rutas separadas que dependen de la temperatura de reacción (Williams y Besler, 1996). La primera ruta predomina a bajas temperaturas (por debajo de los 280 °C) e implica reacciones tales como ruptura térmica, deshidratación, formación de radicales libres, grupos oxigenados (carbonilos, carboxilos, peróxidos), CO, CO₂ y residuos carbonosos. A temperaturas mayores (de 280 a 500 °C), la degradación de la celulosa sigue un mecanismo de reacción diferente.

En este rango de temperaturas se dan reacciones de despolimerización, relacionadas con la formación de levoglucosanos, otros azúcares anhidro, oligosacáridos y algunos productos de descomposición de la glucosa (Banyasz *et al.*, 2001).

Una posible tercera ruta, a temperaturas superiores de 500 °C y con una gran velocidad de calentamiento (pirólisis rápida o flash pyrolysis), implicaría la conversión directa de las fibras de

celulosa en gases de bajo peso molecular y volátiles a través de la fisión, deshidratación y reacciones de decarboxilación.

Así, se ha propuesto que la cristalinidad y la orientación de las fibras de celulosa en los materiales lignocelulósicos son factores clave que regulan el comportamiento en la descomposición térmica (Cabradilla *et al.*, 1976; Shafizadeh, 1982).

El mecanismo predictivo para la cinética de la pirólisis de celulosa fue propuesto durante los años 60 y 70 (Broido, 1966; Broido y Weinstein, 1972). En él se explica que la forma estable de la celulosa se convierte en una celulosa más reactiva a elevada temperatura. La celulosa activa se degrada entonces mediante dos rutas paralelas, formando por un lado volátiles y por otro una serie de carbones con liberación de volátiles en sucesivas etapas.

Por otra parte, se han dado ligeras modificaciones de este mecanismo, negando las reacciones secundarias en la formación de carbones y gases (Bradbury *et al.*, 1979). Esta variación ha sido ampliamente aceptada por la comunidad científica. Aunque la validez de este modelo ha sido cuestionada ocasionalmente, hay un consenso general sobre la veracidad de las principales características del mismo (White *et al.*, 2011).

Específicamente, se reconoce que la pirólisis consiste en una iniciación primaria y reacciones de fragmentación seguidas por un craqueo secundario de volátiles (Graham *et al.*, 1994). Por contra, los principales críticos con el modelo incluyen una etapa de inicio de orden 0 a bajas temperaturas, por debajo de los 300 °C, para convertir la celulosa de una forma inactiva a otra activa. Una vez que la celulosa pasa a un estado activo, la pirólisis puede tomar lugar a temperaturas mayores.

Es probable que esta etapa de inicio fuera incluida debido a que varios estudios sobre la pirólisis de biomasa han dado resultados que sugieren que la primera etapa de pirólisis no sigue una reacción de primer orden. A veces, esta etapa es considerada un proceso de despolimerización.

De manera general, tal y como se mencionó antes, se asume que la descomposición térmica de la biomasa vegetal es, aproximadamente, la suma de las contribuciones de sus componentes (Caballero *et al.*, 1997; Gómez *et al.*, 2005; Miranda *et al.*, 2007).

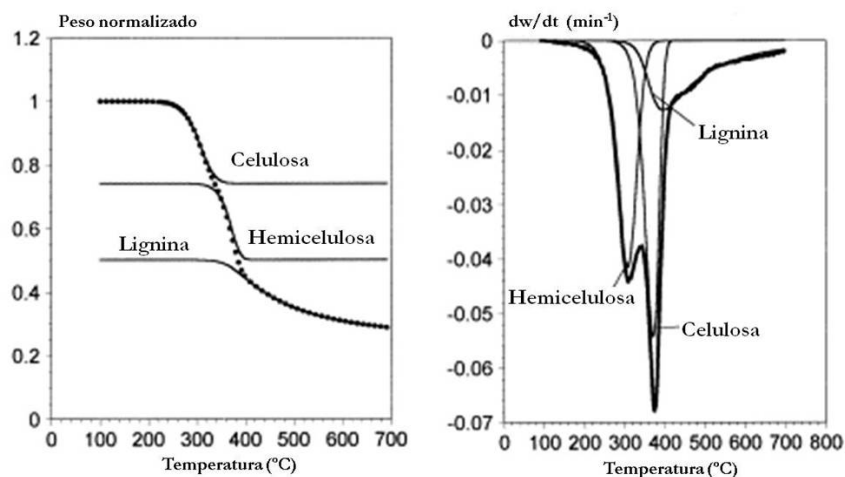


Figura 3 - Descomposición termogravimétrica de los componentes de la biomasa (adaptado de Caballero *et al.*, 1997).

Las curvas termogravimétricas confirman que la velocidad de la pirólisis está relacionada con la composición de la biomasa. La biomasa lignocelulósica es estable hasta los 200 °C, con pérdidas de masa despreciables en el mayor de los casos asociadas con la pérdida de humedad y la hidrólisis de algunos extractos (d'Almeida *et al.*, 2008).

Algunos datos termogravimétricos han revelado que la degradación de los principales componentes lignocelulósicos puede tener lugar en rangos de temperatura muy concretos, indicando que algunas etapas clave en los mecanismos de descomposición de la biomasa ocurren en determinadas temperaturas de transición crítica (T_c), durante la descomposición térmica (Ferdous *et al.*, 2002).

Las curvas de biomasa que contengan un alto contenido en celulosa tendrán unas curvas DTG similares a las de este compuesto lignocelulósico, mientras que las curvas de descomposición de biomasa con alta proporción de lignina serán similares a las de las muestras de lignina pura (White *et al.*, 2011). El orden de descomposición de los componentes de la biomasa es función de su reactividad intrínseca.

De esta forma, la secuencia típica en que se degrada la biomasa es la siguiente: hemicelulosa, celulosa y cenizas. Nótese que la lignina se ha excluido de esta secuencia debido a que la descomposición de la misma coincide con la de la hemicelulosa y continúa degradándose lentamente en un rango de temperatura muy amplio. Hay autores que sitúan su descomposición entre 175-800 °C. Lo más común es que la velocidad de la pirólisis de biomasa se controle mediante la velocidad de degradación de la celulosa, la cual está sometida a efectos de autocatálisis (Beall y Eickner, 1970; Roberts, 1970; Lamb y Bilger, 1976).

La composición de la lignina varía dependiendo de la fuente y la manera en que se extrae. La compleja red de enlaces de hidrógeno presentes dentro de la estructura de la lignina sirve como una "reja" estructural rígida que es resistente a la descomposición térmica, tendiendo a generar carbón en mayor medida que otras estructuras menos estables, como la celulosa o hemicelulosa (Montané *et al.*, 2005; Kubo y Kadla, 2005; Antal, 1985).

Aunque normalmente no hay un pico DTG asociado a la degradación de la lignina debido a su baja descomposición durante un rango de temperatura muy extenso, se ha sugerido que la amplia cola que aparece tras el pico de la celulosa es debida a la degradación de lignina (Evans y Milne, 1987).

Algunos estudios, por su parte, han detectado interacciones entre celulosa y lignina, suponiendo la adición de la última un incremento en la producción de levoglucosano, glicolaldehído e hidroxiacetona procedente de la celulosa, reduciéndose la formación de ceniza. Así, este hallazgo podría contradecir el postulado consistente en una degradación independiente de los materiales lignocelulósicos.

El régimen de temperatura designado para la descomposición en biomasa es denominado "región de pirólisis activa" (Karaosmanoglu *et al.*, 2001). Esta región puede variar dependiendo de la velocidad de calentamiento y del tipo de biomasa en estudio. Aunque hay cierta controversia sobre los límites de la región de pirólisis activa, se acepta de forma general que ésta se encuentra en el rango de los 200-400 °C para los substratos lignocelulósicos en biomasa (Fisher *et al.*, 2002). En esa franja acontece el 95 % de la pérdida de peso. Esta etapa da paso a la "pirólisis pasiva", en la cual se produce la aromatización del residuo carbonoso.

2.2 Cinética de la descomposición térmica en biomasa

El estudio cinético del comportamiento térmico de la biomasa es importante, ya que la presencia de diferentes componentes en la misma (compuestos lignocelulósicos o catalizadores) puede ofrecer diferencias en los distintos parámetros cinéticos, los cuales están estrechamente relacionados con las curvas termogravimétricas que, en muchas ocasiones, ofrecen paralelismos con las emisiones de ciertos compuestos tras el uso energético de biomasa. Consecuentemente, el uso de estos resultados puede ser un complemento muy útil a los análisis elementales, de cenizas o lignocelulósicos que se pueden aplicar a los residuos (Yang *et al.*, 2006; Gani *et al.*, 2007; Lv *et al.*, 2010).

Por otra parte, con el fin de diseñar los equipos necesarios para el procesado termoquímico, es importante describir la cinética y los mecanismos más destacados mediante el empleo de modelos que lo describan (Koufopoulos *et al.*, 1991; van Berkel y Brem, 2006).

De esta forma, técnicas termoanalíticas tales como TGA, DSC y DTG son las herramientas más comunes para el estudio cinético de la pirólisis en biomasa.

Hasta la fecha, trabajos previos han obtenido datos cinéticos a partir de la pirólisis de sólidos usando métodos isotérmicos de análisis. Normalmente se adquieren llevando a cabo varios experimentos bajo condiciones isotérmicas a diferentes temperaturas. Por otra parte, tales experimentos siguen teniendo un comportamiento no isotérmico durante el calentamiento inicial previo al mantenimiento de la temperatura deseada. Sin embargo, el interés en los métodos isotérmicos es cada vez menor debido a que se consideran laboriosos (Sharp, 1972).

Por el contrario, los métodos dinámicos, desarrollados en condiciones no isotérmicas, gozan de un mayor interés debido a la posibilidad de investigar un rango de temperaturas de forma metódica (Agrawal, 1992). Las técnicas no isotérmicas utilizan termobalanzas modernas que someten a las muestras a un aumento gradual, programado y continuo de temperatura, lo cual asegura el estudio de todos los rangos de temperatura posibles, no como sucede en el caso de los métodos isotérmicos.

Como se ha comentado anteriormente, el análisis termogravimétrico es la técnica termoanalítica más ampliamente aplicada en estudios de degradación térmica para muestras en estado sólido, como es el caso de la biomasa. De este modo, al tomar la primera derivada de los termogramas obtenidos (masa frente a temperatura o tiempo, por ejemplo), se obtiene la velocidad de reacción (DTG). Representando tiempo frente a diferencia de temperatura, se obtiene una curva DTA para obtener la velocidad de reacción a partir de la pendiente.

En general, todo modelo cinético propuesto sigue la ley de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad [7]$$

Donde T es la temperatura absoluta en K, R es la constante universal de los gases (J/mol*K), k(T) es la constante de reacción dependiente de la temperatura, A es el factor de frecuencia (o pre-exponencial) y E_a es la energía de activación (expresado en J/mol). La principal dependencia de temperatura en la ecuación se encuentra en el término exponencial, aunque A también muestra una ligera dependencia de la temperatura (Flynn, 1997).

En reacciones homogéneas con gases, los parámetros físicos de Arrhenius pueden ser interpretados en términos de la teoría de colisión molecular. E_a podría considerarse como la energía que se debe superar antes de que las moléculas se acerquen lo suficiente para reaccionar y formar productos. Sólo las moléculas con la energía cinética adecuada para superar esa barrera lograrán reaccionar.

Por otra parte, la teoría del estado de transición describe la energía de activación como la diferencia entre la energía media de las moléculas sometidas a la reacción y la energía media de todas las moléculas que se encuentran en el medio de reacción (Steinfeld *et al.*, 1999).

El factor de frecuencia da una medida de la frecuencia con la que todas las colisiones moleculares tienen lugar, independientemente de su nivel de energía (Galwey y Brown, 1979). El término exponencial en la ecuación puede ser considerado como la fracción de colisiones que tienen la energía cinética suficiente como para inducir una reacción química. Así, la constante de velocidad $k(T)$, predice la frecuencia de las colisiones con éxito (Atkins, 1994).

Sin embargo, se da mucha controversia acerca de la relevancia de los parámetros cinéticos obtenidos a partir de reacciones en fase sólida. El principal problema radica en la adopción indiscriminada de la teoría cinética de reacción homogénea para describir procesos heterogéneos (Brown, 1997).

Aunque existen expresiones alternativas (relaciones lineales entre $\ln k$ y T , y entre $\ln k$ y $\ln T$) para describir la influencia de la temperatura en la cinética de reacción, algunos autores enfatizan que ninguna de estas relaciones gozan de la aceptación universal otorgada a la ley de Arrhenius (Laidler, 1984). Los parámetros adicionales incluidos en estos nuevos modelos permitirían un mejor ajuste a los datos experimentales, pero no hay una lógica teórica para su existencia y por lo tanto carecen de significado físico-químico (Flynn, 1997).

Además, sería imposible comparar los resultados obtenidos en base a las técnicas más modernas con los ya obtenidos anteriormente empleando las más tradicionales. Así, la ecuación de Arrhenius es posiblemente la ecuación más usada y explica satisfactoriamente la influencia de la temperatura en la cinética de la descomposición en fase sólida.

En el caso de la pirólisis de biomasa, se encuentran numerosos modelos cinéticos, los cuales se pueden dividir en tres categorías: modelos de reacción global en una sola etapa, modelos de etapas múltiples y modelos semiglobales (White *et al.*, 2011).

Los diseños de reacción global en una sola etapa describen la velocidad global de volatilización a partir de la biomasa, facilitando una concordancia razonable con el comportamiento cinético

experimental (Cordero *et al.*, 1989). Así, algunos estudios revelan que se puede describir la pirólisis de diferentes compuestos lignocelulósicos como una reacción irreversible, endotérmica y de una etapa que sigue un modelo de primer orden.

Sin embargo, en la mayoría de sistemas pirolíticos los mecanismos cinéticos son demasiado complejos para obtener una energía de activación global satisfactoria (Flynn, 1988; Antal *et al.*, 1998; Di Blasi, 1998).

Por otra parte, hay muchos trabajos que examinan el uso de modelos semiglobales, asumiendo que los productos de la pirólisis de biomasa se pueden incluir en tres fracciones diferentes: volátiles, cenizas y alquitrán. Este modelo se usa a menudo debido a la representación intuitiva de la volatilización de la biomasa en términos de tres reacciones de primer orden (Lapuerta *et al.*, 2007).

Como se ha comentado anteriormente, la incapacidad de predecir el comportamiento cinético de la biomasa bajo diferentes condiciones ha propiciado el desarrollo de modelos complejos de etapas múltiples. Así, se requiere un estudio cinético riguroso de los datos para determinar la velocidad de formación de todas las especies participantes en el proceso.

De esta forma, algunos autores han determinado que la pirólisis de la celulosa podría ser estudiada mediante tres reacciones de primer orden consecutivas (Alves y Figueredo, 1989). La primera reacción representaría el 30 % de la etapa de volatilización, mientras que la tercera reacción abarcaría el 70 % restante. La segunda reacción no implicaría liberación de volátiles, y constituiría el reordenamiento de los compuestos sólidos presentes.

Por otra parte, existen modelos similares para este mismo compuesto, pero que constan o bien de un mayor número de etapas o de reacciones de un orden diferente a la unidad (White *et al.*, 2011).

Las técnicas isoconversionales, históricamente, han sido consideradas una herramienta importante para predecir de forma satisfactoria la cinética de reacción de procesos en estado sólido. Así, se han obtenido valores consistentes para los parámetros de Arrhenius, pero únicamente se tienen datos de la etapa global.

Como se indicó anteriormente, los procesos en estado sólido como la pirólisis de biomasa conllevan una serie de reacciones complejas, concatenadas o solapadas entre sí. Cada una de estas etapas cuenta con una única energía de activación, y por lo tanto el uso de una energía de activación global para describir la cinética de tales procesos puede considerarse una simplificación exagerada, especialmente si tenemos en cuenta que las curvas DTG obtenidas a partir de estos

modelos pueden señalar diferentes etapas de reacción, aún presentando un único pico (Mamleev y Bourbigot, 2002; Ramajo-Escalera *et al.*, 2006).

Al contrario, la aplicación de estos modelos a datos no isotérmicos de una sola velocidad de calentamiento puede generar parámetros de Arrhenius inconsistentes, con una gran dependencia del modelo cinético elegido (Viazovkin y Wight, 1998).

De esta forma, los métodos no isotérmicos que emplean varias velocidades de calentamiento pueden facilitar estimaciones más fiables de los parámetros cinéticos. Sin embargo, varios de los procesos de descomposición que tienen lugar durante la pirólisis de biomasa pueden ser, en diferente grado, dependientes de la velocidad de calentamiento, lo cual podría llevar a reacciones de solapamiento en las curvas DTG que son difíciles de separar.

2.2.1 Modelos isoconversionales utilizados para el estudio cinético de descomposición térmica de la biomasa

Los antecedentes descritos han motivado a los investigadores a buscar diferentes métodos para la determinación de los valores de Arrhenius basados en un único parámetro. Estos métodos se basan en un modelo isoconversional, en el cual el grado de conversión α es considerado constante y por lo tanto la velocidad de reacción depende exclusivamente de la temperatura de reacción, T.

Permitiéndose el cálculo de E_a a priori, las aproximaciones isoconversionales eliminan la necesidad de hipotetizar el orden de reacción para la ecuación cinética.

Por lo tanto, los métodos isoconversionales no requieren de un conocimiento previo del mecanismo de reacción para el caso de la degradación térmica de biomasa. Otra ventaja de la aproximación isoconversional es que se elimina el error sistemático resultante de los análisis cinéticos durante la estimación de los parámetros de Arrhenius.

Los modelos isoconversionales pueden seguir tanto enfoques integrales como diferenciales para el tratamiento de datos DTG. El método de Friedman es una técnica diferencial isoconversional que puede expresarse en términos generales como se describe en la Ecuación 8:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad [8]$$

Tomando logaritmos neperianos a cada lado de la Ecuación 8, resulta:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad [9]$$

Se asume que la función de conversión permanece constante, lo cual implica que la degradación de la biomasa es independiente de la temperatura, y depende únicamente de la velocidad de pérdida de masa. Una representación gráfica entre $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $1/T$ muestra una línea recta, cuya pendiente corresponde a $-E_a/R$ (Friedman, 1963).

El método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Flynn y Wall, 1966; Ozawa, 1970) es una técnica isoconversional integral que asume que la energía de activación aparente es constante durante la reacción (por ejemplo, de $t = 0$ a t_x , donde este último indica el tiempo a un nivel de conversión α). Integrando la Ecuación 8 con respecto a T y α , resulta:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad [10]$$

Donde T_α es igual a la temperatura a un nivel de conversión α . Si se define $x=E_a/RT$, se obtiene la Ecuación 11:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_0^\infty \frac{\exp^{-x}}{x^2} = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad [11]$$

Donde $p(x)$ representa el integrando más correcto en la Ecuación 10, conocido como la temperatura integral. La temperatura integral no tiene una solución analítica exacta, pero puede ser aproximada a través de una fórmula de interpolación propuesta por Doyle (Doyle, 1961).

$$\log p(x) \cong -2.315 - 0.4567x \quad \text{para } 20 \leq x \leq 60 \quad [12]$$

Usando esta aproximación para la temperatura integral, y tomando logaritmos en ambas partes de la Ecuación 11, se obtiene:

$$\log \beta = \log\left(A \frac{E_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad [13]$$

En el método FWO, la representación gráfica de $\log \beta$ frente a $1/T$ para diferentes velocidades de calentamiento produce líneas paralelas para un grado de conversión fijo. La pendiente $(-0.4567 E_a/R)$ de esas líneas es proporcional a la energía de activación aparente (Román *et al.*, 2015).

Otro método ampliamente utilizado es el de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Akahira y Sunose, 1971). El mismo emplea otra aproximación empírica de Doyle (Doyle, 1961).

$$\log p(x) \cong \frac{\exp^{-x}}{x^2} \quad \text{para } 20 \leq x \leq 50 \quad [14]$$

Sustituyendo la Ecuación 14 en la Ecuación 13 y tomando \ln en ambas partes de la expresión lleva a la Ecuación 15 del método isoconversional integral KAS:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_m}\right) - \ln\left[\left(\frac{E_a}{AR}\right) \int_0^\alpha \frac{d\delta}{f(\alpha)}\right] \quad [15]$$

Donde T_m es la temperatura a la máxima velocidad de reacción. Asumiendo que α tiene un valor fijo, E_a se puede determinar a partir de la pendiente de la línea recta obtenida a partir de la representación de $\ln(\beta/T_m^2)$ frente a $1/T_m$.

El método integral basado en la aproximación de Coats y Redfern (CR) es un método de ajuste no isotérmico muy popular, que requiere la asunción de un valor del orden de la reacción para $g(\alpha)$ (Coats y Redfern, 1965). El método aproxima $p(x)$ de la Ecuación 14 usando una serie de expansión de Taylor para obtener la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad [16]$$

Esta ecuación se puede simplificar asumiendo que para valores comunes de E_a (80 a 260 kJ/mol) el término $2RT/E_a \ll 1$:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad [17]$$

Se puede obtener una línea recta a partir de una única velocidad de reacción representando $\ln[g(\alpha)/T^2]$ frente a $1/T$. A partir de la pendiente de la línea, $-E_a/R$, y su intersección $\ln(AR/\beta E_a)$, se obtienen los valores de E_a y A . El gran atractivo de este método reside en su capacidad para determinar los valores cinéticos empleando una única velocidad de calentamiento.

Todos los métodos isoconversionales integrales asumen que los valores de E_a y A permanecen constantes a lo largo de toda la reacción química hasta que se alcanza el nivel de conversión deseado, siendo estos métodos, en cierto modo, análogos a los modelos inflexibles de una sola etapa de reacción, los cuales también asumen un valor de E_a invariable para los procesos de pirólisis (Burnham y Dinh, 2007).

La suposición de un valor de E_a y A constantes sólo es posible cuando los parámetros de Arrhenius son independientes de la duración de la reacción. Cuando E_a depende de α , sin embargo, se encuentra que el uso de métodos isoconversionales integrales pueden llevar a errores sistemáticos (Budrugaec, 2002). Finalmente, los métodos isoconversionales diferenciales no están asociados a una integral de temperatura y por lo tanto se pueden calcular directamente los parámetros cinéticos.

2.2.2 Consideraciones acerca de la aplicación de modelos cinéticos de descomposición de la biomasa

En el debate sobre las ventajas e inconvenientes de los métodos isotérmicos, no isotérmicos o isoconversionales, no hay que olvidar la presencia de una serie de métodos pre-establecidos por la comunidad científica.

Además, se pueden correr riesgos a la hora de seleccionar un único modelo, esperando que éste sea el más adecuado para cada caso. Así, hay que recordar que cualquier método es, por regla general, demasiado sencillo como para explicar todos los procesos reales que acontecen en la pirólisis de biomasa.

Así, usar una descripción general de la cinética implicada en un sistema de reacción en estado sólido ofrece una flexibilidad y libertad para elegir los modelos más apropiados de un conjunto de métodos existentes para así caracterizar diferentes aspectos del proceso verdadero (Galwey y Brown, 1998).

Por otra parte, hay que destacar que es importante tener en consideración la influencia de las condiciones experimentales en que se desarrolla la descomposición térmica de la biomasa. De este modo, pequeñas diferencias en ciertas variables del proceso, junto con las limitaciones asociadas al transporte de calor y materia, pueden tener un impacto significativo en la naturaleza y velocidad de las reacciones de descomposición de los compuestos lignocelulósicos (Roberts, 1970).

Los parámetros cinéticos pueden verse afectados por las condiciones de la reacción, incluyendo temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia (por ejemplo, para sólidos y

volátiles), tamaño de partícula, presión, atmósfera gaseosa y la presencia de contenido mineral inorgánico en el material biomásico (Fisher *et al.*, 2002).

Las limitaciones con respecto al transporte de calor y materia (tanto inter como intraparticular) influyen en los rendimientos y la cinética de la pirólisis. Aunque se han dado algunos modelos matemáticos que resuelven este problema, también se han desarrollado modelos cinéticos sofisticados que incorporan varios elementos relacionados con el fenómeno de transporte.

Sin embargo, su complejidad es tal que no gozan de un gran carácter práctico. Además, su adaptación a condiciones experimentales (donde se dan tamaños de partícula heterogéneos, entre otras particularidades) puede ser complicado (White *et al.*, 2011).

La dependencia de la cinética de la pirólisis de biomasa de la velocidad de calentamiento aún está por resolver completamente, aunque se sabe que el uso de diferentes velocidades de calentamiento durante la pirólisis de biomasa tiene un impacto mínimo en el factor de frecuencia (Ferdous *et al.*, 2002).

Por otra parte, otros estudios afirman que la conversión de la biomasa es cinéticamente más lenta a mayores velocidades de calentamiento (Brown *et al.*, 2001). Se ha hipotetizado que las limitaciones del transporte de masa son más influyentes a medida que el ritmo de calentamiento aumenta durante la pirólisis de celulosa.

Así, una mayor velocidad de calentamiento disminuye el rendimiento en cenizas, comparando con pirólisis llevadas a cabo a baja velocidad de calentamiento (Suuberg *et al.*, 1996; Zanzi *et al.*, 2002). Además, un incremento en el ritmo de calentamiento puede suponer un descenso en la energía de activación aparente de compuestos lignocelulósicos como la celulosa (Gronli *et al.*, 1999). En otras experiencias con compuestos biomásicos, se observó que el orden de reacción fue mayor a velocidades de calentamiento bajas (Maiti *et al.*, 2007).

En general, la teoría cinética del estado sólido implica la asunción de que los materiales sólidos se encuentran a temperatura uniforme durante la descomposición pirolítica. Sin embargo, la pobre conductividad térmica que caracteriza a las sustancias lignocelulósicas impide una transferencia de calor en las partículas de biomasa, lo cual puede resultar en un gradiente de temperatura dentro de las mismas.

Consecuentemente, desde el punto de vista práctico, se eleva la temperatura mínima en la que el proceso de pirólisis puede seguir progresando. La velocidad cinética de la descomposición de la biomasa finalmente supera la velocidad de transferencia de calor a medida que la temperatura de reacción aumenta. En algún momento, la cinética de la degradación de la biomasa se verá limitada

por la transferencia de calor y los análisis cinéticos requerirán entonces de un modelo de transporte para este caso. El régimen en el que se da esta situación depende del tamaño de partícula de la biomasa, siendo imprescindible el uso del menor tamaño de partículas posible para validar la presunción de homogeneidad de partícula, tan recurrente en los modelos cinéticos explicados con anterioridad. Estos efectos dependen además de la altura y anchura del lecho empleado.

Otro aspecto a tener en consideración es la atmósfera del sistema de reacción, el cual suele tener un gran impacto en el comportamiento de la descomposición térmica de la biomasa. Como se conoce desde hace décadas, la degradación térmica de la madera es mayor en presencia de aire que en vacío (Stamm, 1956). La degradación térmica en aire normalmente disminuye la temperatura activa de la pirólisis y dispara la combustión en cenizas a mayores temperaturas (Chen *et al*, 2006).

Así, la mayor producción de ceniza en presencia de aire apoya otros estudios que afirman que el oxígeno interactúa vigorosamente con los productos derivados de la despolimerización térmica de la celulosa. La menor producción de tars (brea) de la biomasa en aire puede explicarse por la estructura de la celulosa, la cual es químicamente resistente a la penetración de los compuestos químicos más agresivos, siendo igualmente inaccesible a la difusión del oxígeno. Por consiguiente, sólo la superficie de la celulosa es susceptible de oxidación.

Finalmente, el contenido mineral de la biomasa promueve las reacciones de cracking, mientras que suprime la formación adicional de tar. Así, los cloruros de metales alcalinos pueden disminuir la temperatura de pirólisis de biomasa. Por otra parte, los aniones presentes pueden afectar a la temperatura de pirólisis, siendo el orden de influencia (de mayor a menor) el siguiente: cloruros, sulfatos y bicarbonatos. Incluso la presencia de niveles traza de minerales puede alterar la pirólisis de forma apreciable.

Tanto el rendimiento de tar como la temperatura inicial de degradación tienden a aumentar a medida que desciende el contenido mineral (Raveendran *et al*, 1995; Müller-Hagedorn *et al*, 2003). Así, la eliminación de los minerales catalíticamente activos presentes en la biomasa por medio de lavado está altamente relacionado con un aumento en la energía de activación aparente de la biomasa.

Por consiguiente, como se ha confirmado en muchos estudios, los principales componentes lignocelulósicos presentes en la biomasa presentaron un pico DTG a mayor temperatura, siendo la energía de activación considerablemente mayor. Además, las muestras estudiadas normalmente tienen mayor rendimiento en volátiles y menor rendimiento en cenizas, lo cual es atribuido a la pérdida de grupos funcionales capaces de promover las reacciones de enlace cruzado que fomentan la formación de cenizas (Teng y Wei, 1998). Por otro lado, la presencia de sales en la biomasa

parece fomentar la formación de cenizas, debido posiblemente a la alteración de los mecanismos de reacción por parte de las mismas.

Finalmente, se comentarán brevemente algunas de las variaciones que se pueden encontrar en los datos cinéticos. Principalmente se trata de errores sistemáticos, gradientes de temperatura, retraso de temperatura y el efecto de compensación cinética.

En cuanto a los errores sistemáticos, éstos son responsables de gran parte de la dispersión presente en los valores cinéticos publicados. La presencia de reacciones secundarias no reconocidas en los modelos cinéticos, junto con la composición tan heterogénea de los compuestos biomásicos, conducen a algunos desajustes en los mecanismos propuestos, los cuales son normalmente la principal fuente de errores sistemáticos (Steinfeld *et al.*, 1999).

También hay algunos inconvenientes inherentes a los métodos isoconversionales diferenciales que han sido usados para evaluar los datos cinéticos a través de TGA no isotérmica. Así, se obtienen los valores de temperatura para determinados grados de conversión mediante interpolaciones no lineales de los datos de conversión y las velocidades de conversión se extraen mediante diferenciación numérica de los resultados experimentales. Ambas técnicas son muy sensibles al ruido experimental y las inexactitudes sistemáticas, por muy despreciables que sean, pueden ser amplificadas en los índices de conversión diferenciales correspondientes (Cai *et al.*, 2008). Un enfoque propuesto para resolver los errores sistemáticos relacionados al ruido de fondo es aplicar funciones generalizadas que proporcionen un mejor ajuste a los datos experimentales de conversión que las expresiones de Arrhenius tradicionales.

En las medidas cinéticas térmicas, algunos errores sistemáticos se pueden ver incrementados no sólo por errores metodológicos o inexactitudes en la determinación del mecanismo de reacción, sino también a causa de defectos instrumentales fundamentales. Así, se ha informado de que la reducción en la energía de activación y el factor de frecuencia que ocurre durante la pirólisis rápida puede ser el resultado de fallos en el calentamiento o imprecisiones en la consecución de la temperatura en un tiempo determinado. Durante la volatilización altamente endotérmica de la celulosa, la demanda de calor por parte de la reacción química y la pirólisis puede sobrepasar el suministro de calor por parte del equipo, lo cual da lugar a fluctuaciones de temperatura.

Consecuentemente, el equilibrio térmico entre el substrato y el aparato de calentamiento puede romperse, especialmente si la transferencia térmica entre ellos es pobre. En ese caso, se dará un gradiente de temperatura considerable entre la muestra y la termobalanza en sí.

A su vez, este retraso en alcanzarse la temperatura deseada a un tiempo determinado puede causar errores si el investigador simplemente asume que la temperatura de la muestra es la misma que la alcanzada por la termobalanza. Así, gradientes de temperatura de 5 a 10 °C son inevitables (Sharp, 1972; Narayan y Antal, 1996).

Debido a que el tamaño de la muestra es considerado un factor crucial a la hora de determinar la magnitud o el gradiente de temperatura, se recomienda que el tamaño de la misma sea tan pequeña como sea posible (Callagher y Johnson, 1973).

El uso de muestras de pequeño tamaño en estudios termoanalíticos, sin embargo, imposibilita el empleo de termopares en contacto directo con las muestras, requiriéndose termopares que se posicionen cerca de la muestra para estimar la temperatura de la misma (Narayan y Antal, 1996).

Esta incapacidad para medir de forma exacta la temperatura en la biomasa en estudio genera un retraso en la temperatura de los termopares. Así, numerosos estudios confirman tal diferencia de temperatura (White *et al.*, 2011).

El efecto de compensación cinética es otro factor a tener en cuenta. En la pirólisis de biomasa, la energía de activación aparente tiende con frecuencia a aumentar con el factor de frecuencia. Así, algunos autores comentan que se da un efecto de compensación cinética (Kinetic compensation effect, KCE) en la pirólisis de varios materiales biomásicos, de tal forma que hay una correlación lineal definida entre las variables $\ln A$ y E_a . Según esta afirmación, cualquier alteración en las condiciones experimentales que incite cambios en E_a también promoverá una respuesta de compensación en A (Galwey y Brown, 1997).

3 EMISIONES ASOCIADAS Y REDUCCIÓN DE LAS MISMAS

3.1 Origen de las emisiones

A pesar de ser una forma de obtención de energía menos agresiva con el medio ambiente en comparación con el uso de combustibles fósiles, no hay que olvidar que durante el procesado de biomasa se pueden llegar a producir y liberar una serie de componentes (en estado sólido, líquido o gaseoso) que preocupan tanto desde el punto de vista medioambiental como local (Hall y Scrase, 1998).

Los mecanismos de reacción y formación de tales residuos (como compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno y azufre, cloruro de hidrógeno, hidrocarburos aromáticos, etc.) aún no han sido perfectamente esclarecidos, por lo que se requieren estudios adicionales a tal efecto (Williams *et al.*, 2012).

Así, los residuos originados en el procesado termoquímico de la biomasa se pueden agrupar en tres tipos (Bridgwater *et al.*, 1995):

- Residuos líquidos como el lixiviado de la materia prima húmeda.
- Residuos sólidos, como cenizas y alquitrán. En el caso de las cenizas, su capacidad de penetración en el sistema respiratorio dependerá del tamaño de partícula, el cual depende a su vez del procesado y naturaleza de la materia prima de partida (Gifford *et al.*, 1993). Este hecho es de vital importancia, puesto que hay una gran cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) de al menos 4 anillos que se encuentran en tales cenizas y que pueden causar un efecto nocivo para la salud (Sáez *et al.*, 2003). Otros componentes en las cenizas son los sulfuros, cloruros y metales como el potasio, magnesio, calcio, aluminio y cinc, algunos de ellos pudiéndose presentar en cantidades traza (Kozinriski y Saade, 1998; Sáez *et al.*, 2003; Gao *et al.*, 2007). En el caso del potasio, la formación de aerosoles es común pudiendo llegar a condensar en las partes frías de las instalaciones, con el consecuente deterioro de las mismas.
- Emisiones de compuestos gaseosos, entre los que pueden encontrarse subproductos típicos del proceso de secado (terpenos, ácidos carboxílicos, aldehídos y carbohidratos en corteza de pino), y del proceso de degradación térmica (óxidos de nitrógeno fruto de la oxidación del nitrógeno atmosférico o del nitrógeno inherente al combustible,

dióxido de carbono producto del craqueo de compuestos volátiles, compuestos clorados, etc.).

Aparte de la producción de dióxido de carbono y óxidos de azufre y nitrógeno (responsables del efecto invernadero y lluvia ácida, respectivamente), se ha llegado a identificar en la bibliografía un gran número de subproductos de la biomasa, como por ejemplo terpenos, ácido acético, alcoholes, aldehídos, furfurales (Bridgwater *et al.*, 1995); amoníaco, metano, clorometano, etano, propeno, acetileno, metanol (Evans y Milne, 1987; Hanaoka *et al.*, 2005; Alves *et al.*, 2010; Williams *et al.*, 2012; Czégény *et al.*, 2015), benceno, tolueno, etc. (Pandey *et al.*, 2015).

Aunque hay pocas referencias, se presume que la presencia de dioxinas y furanos sea también significativa, como ya ha sido descubierto en el caso de las combustiones de residuos urbanos (Anthony *et al.*, 2001; Meneses *et al.*, 2004) e igualmente en incineraciones y combustiones de manera general (Kulkarni *et al.*, 2008).

Numerosos estudios evidencian la relación entre la tipología y cantidades de emisiones con la composición de la materia prima de partida (Miranda *et al.*, 2010; Czégény *et al.*, 2015).

Dependiendo de la biomasa empleada, la cual se ve afectada por factores agronómicos tales como la forma de cultivo y el tiempo de recolección, predominarán unos u otros compuestos en las emisiones globales (Hanaoka *et al.*, 2005).

Por lo tanto, su composición lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina, componentes cuyo comportamiento puede ser independiente o estar relacionado entre sí) y fundamental (componentes tales como N, S, Cl, K, Ca, Mg, Na, Si, Fe, Mn, Mo, Cu y Zn) juegan un papel importante en cuanto a la emisión de contaminantes durante la combustión o pirólisis (Chen *et al.*, 1998; Jones *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2007; Czégény *et al.*, 2015).

Por otra parte, el ritmo de calentamiento parece afectar tanto a la naturaleza como rendimiento de los contaminantes emitidos. Así, un calentamiento rápido favorece la emisión de compuestos volátiles, mientras que las altas temperaturas favorecen el rendimiento de gases inorgánicos (óxidos de carbono, hidrógeno y agua) y moléculas orgánicas sencillas (tales como metano), productos del craqueo de moléculas orgánicas de mayor complejidad. El tamaño de partícula durante la combustión o pirólisis influye en los procesos de conversión y reacciones secundarias relacionadas con la formación de determinados contaminantes, como la generación de amoníaco o ácido cianhídrico.

Otro factor determinante es la eficiencia del proceso, siendo la combustión incompleta determinante para aumentar las emisiones de compuestos orgánicos de gran peso molecular (Sáez *et al.*, 2003; Oahn *et al.*, 2005; Williams *et al.*, 2012).

Todas estas razones justifican la peligrosidad que conlleva el hecho de que las personas cercanas a estos procesos se encuentren expuestas a tales emisiones, ya sea de forma indirecta (emisiones globales al medio ambiente por parte del aprovechamiento energético de la biomasa) o directa (emisiones locales debidas al uso directo de biomasa en hogares o por parte de trabajadores).

En el primer caso, y dado el uso actual de la biomasa como combustible y su mayor incremento en el futuro, son muchos los estudios que advierten que, a pesar de que la biomasa es menos contaminante que los combustibles fósiles, es necesario ir más allá y llevar a cabo políticas que verifiquen estos resultados y, en su caso, controlen las emisiones asociadas a su aprovechamiento energético (Williams *et al.*, 2012). Así, se ha prestado especial atención tanto a las emisiones de partículas (Chang *et al.*, 2015; Zhang y Cao, 2015), como a los contaminantes responsables del efecto invernadero (Chang *et al.*, 2015; Weldemichael y Assefa, 2015) y compuestos aromáticos (Tawfiq *et al.*, 2015), etc.

Como ejemplos de exposiciones directas, cabe destacar a los trabajadores y personas que utilizan biomasa en sus hogares (especialmente en países en desarrollo, constituyendo un tercio de la población mundial) para la obtención de energía, sobre todo, para cocinar, siendo la población afectada por ello considerable y más que suficiente como para tomar medidas al respecto (Lodhi y Zain-al-Abdin, 1999; Bates *et al.*, 2005; Kazagic y Smajevic, 2007; Koyunzu y Pinar, 2007; Nacher *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2011).

Hay que destacar que muchos de estos compuestos se encuentran presentes, dependiendo de su volatilidad, en la ceniza (Kozinski y Saade, 1998; Sáez *et al.*, 2003), en forma de aerosoles (Radzi bin Abas *et al.*, 2004) o en estado gaseoso (Oahn *et al.*, 2005), estando por ello las personas cercanas a estos procesos especialmente expuestas (sobre todo, por vía respiratoria) a tales emisiones dañinas (Lim *et al.*, 2015).

Así, algunas de las medidas que se proponen para reducir la polución en el interior de los hogares son (Larson y Rosen, 2002):

- Una mejor comprensión de la relación de los combustibles, la exposición y sus efectos relacionados con la salud.
- Aplicación de conocimientos y tecnología al contexto del uso práctico y real de biomasa en hogares.

- Conocimiento del efecto de las intervenciones anteriormente comentadas en el rendimiento, rapidez, calentamiento de los equipos de biomasa empleados en los hogares.
- Todo lo anterior cumpliendo con los requisitos de las normas en vigor.

Es por ello que se hace necesario un correcto estudio y diseño de las instalaciones, teniendo en cuenta las emisiones al medioambiente (Gao *et al.*, 2007).

3.2 Efecto de las emisiones potencialmente generadas a partir de los procesos termoquímicos de la biomasa

Como se comentó anteriormente, la gran facilidad de incorporación de las emisiones de biomasa al organismo (principalmente a través de las vías respiratorias), unido al hecho de que parte de los compuestos generados son tóxicos, han hecho que la ciencia preste especial atención a los efectos que los mismos pueden producir en el ser humano y el medio ambiente.

Desde el punto de vista ambiental, aparte de los efectos directos que comentaremos a continuación sobre la salud, cabe destacar el papel que juegan ciertos compuestos emitidos en la contribución al efecto invernadero y la lluvia ácida (Gao *et al.*, 2007; Williams *et al.*, 2012; Shalaj *et al.*, 2015).

Por otra parte, hay que tener en cuenta el uso frecuente de equipos destinados al uso térmico de biomasa en el hogar. Especialmente en países en desarrollo, la mayoría de los cuales no cuentan con todos los requisitos para mitigar o evitar la emisión de contaminantes al medio ambiente (Fullerton *et al.*, 2008).

Dada la gran diversidad de compuestos liberados, igualmente diversos serán los efectos sobre la salud de la población expuesta a los mismos. De hecho, numerosas investigaciones al respecto han puesto de manifiesto que una parte considerable de los subproductos liberados son en mayor o menor medida cancerígenos, afectando a su vez de forma más pronunciada a las vías respiratorias (Kim *et al.*, 2011).

Así, se cree que una exposición directa y continuada a la polución generada durante la descomposición termoquímica de la biomasa, entre otros procesos industriales, puede ser la causante de pérdida de peso en recién nacidos (Boy *et al.*, 2002), infecciones respiratorias agudas, obstrucciones crónicas de pulmón, cáncer de pulmón, asma, ceguera, cataratas, tuberculosis y cáncer de faringe y nasofaringe (Desai *et al.*, 2004; Fernandez *et al.*, 2005; Pokhrel *et al.*, 2005; Chang *et al.*, 2015).

En lo que respecta a los compuestos inorgánicos, cabe destacar los efectos nocivos de compuestos tales como óxidos de nitrógeno y azufre, cuya combinación con pequeñas partículas está asociada a enfermedades pulmonares y cardiovasculares (Chang *et al.*, 2015; Shalaj *et al.*, 2015; Yung *et al.*, 2015; Salomon *et al.*, 2016). Por otra parte, su inhalación podría estar relacionada con disfunciones neuronales en ratas (Yun *et al.*, 2013).

Otros estudios también muestran los posibles efectos nocivos de la exposición a SO₂ y óxidos de nitrógeno sobre los habitantes cercanos a plantas generadoras de energía con emisiones significativas de estos contaminantes (Amster *et al.*, 2014), en especial con respecto a enfermedades respiratorias como el asma.

Dentro de los compuestos orgánicos liberados, cuya principal entrada al organismo es por vía respiratoria, hay algunos que son especialmente perjudiciales para la salud. Así, algunos compuestos orgánicos clorados pueden resultar especialmente tóxicos, como han puntualizado algunos autores (Álvarez-Montero *et al.*, 2011; Martín-Martínez *et al.*, 2013), aparte del perjuicio causado al medio ambiente (contribución a la destrucción de la capa de ozono y al calentamiento global, entre otros). Son varios los trabajos que señalan la asimilación por parte de las personas expuestas de compuestos aromáticos, siendo la principal prueba de ello la presencia de metabolitos en la orina de los mismos (Simioli *et al.*, 2004). Dichos efectos, proporcionales al número de horas de exposición, son muy notables en trabajadores de ciertos ámbitos (industrias petroquímicas, por ejemplo), constituyendo una vía de investigación prioritaria en la Prevención de Riesgos Laborales.

Entre ellos, cabe destacar la nocividad del benceno, apuntando algunos autores a la relación directa entre éste (y sus metabolitos) y enfermedades como leucemia, linfoma y melioma (Schnatter *et al.*, 2005; Atkinson, 2009).

Asimismo, algunos estudios han intentado determinar el mecanismo de acción del benceno sobre la médula ósea en la generación de enfermedades hematológicas (Bird *et al.*, 2010), mientras que otros (Tsai *et al.*, 2004) analizaron la sangre de trabajadores expuestos a benceno en industrias petroquímicas, para así determinar si dicha exposición es suficiente para alterar los niveles de algunos componentes en sangre (como glóbulos blancos y linfocitos), poniendo de manifiesto que se hace necesario un estudio más amplio sobre las concentraciones mínimas de benceno para causar tal efecto.

También se ha determinado la toxicidad del benceno desde el punto de vista medioambiental (aspecto cada vez de mayor interés), observándose por ejemplo un mayor riesgo de leucemia sobre poblaciones cercanas a industrias petroquímicas (Karakitsios *et al.*, 2007).

Evidentemente, es tal la cantidad de trabajadores expuestos a benceno que la legislación sobre prevención de riesgos laborales ha establecido, tanto en Europa como en los Estados Unidos, unos límites de exposición que han ido endureciéndose con el paso del tiempo, a medida que se han ido descubriendo un mayor número de efectos perjudiciales de la exposición de dicho agente sobre la salud.

Tal concienciación por parte de la administración también ha ido acompañada por medidas preventivas, tanto individuales como colectivas, encaminadas a disminuir la exposición de los trabajadores y ciudadanos frente a éste y otros compuestos (orgánicos como el benceno o inorgánicos como los óxidos de nitrógeno, por ejemplo) (Capleton y Levy, 2005; Salomon *et al.*, 2016).

El valor límite ambiental de exposición diaria de 8 horas del benceno, según el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT, 2015), es de 1 ppm (3,25 mg/m³), siendo considerado un agente cancerígeno del tipo C1. Es decir, se trata de una sustancia que, se sabe, es carcinogénica para el hombre, disponiendo de elementos suficientes para establecer la existencia de una relación causa-efecto entre la exposición del hombre a tales sustancias y la aparición del cáncer (INSHT, 1997).

Otro compuesto orgánico dañino destacado es el tolueno, con efectos negativos asociados al sistema nervioso central como dolor de cabeza, sueño, depresión, fatiga, etc. (Wang y Chen, 1993), problemas de memoria, irritación ocular (Echeverría *et al.*, 1991), pérdida de volumen o masa cerebral en casos crónicos (Deleu y Hanssens, 2000) o retraso en el aprendizaje (Yu *et al.*, 2004), llegando a tener efectos perjudiciales en el desarrollo del feto durante el embarazo. Como mecanismo de acción del tolueno, éste parece afectar al medio sináptico, neuronas y astrocitos, entre otros (Win-Shwe y Fujimaki, 2010).

Dependiendo de la persona expuesta, se tendrá una mayor o menor asimilación a este compuesto, por lo que se sugiere determinar, además de la concentración atmosférica o del centro de trabajo, el contenido en sangre del mismo (Neubert *et al.*, 2001). Los valores límite ambientales de este compuesto orgánico, según el INSHT, son de 50 ppm (192 mg/m³) para la exposición diaria de 8 horas y 100 ppm (384 mg/m³) para la exposición de corta duración de 15 minutos (INSHT, 2015).

Aún emitidas en cantidades traza, las dioxinas y furanos, originados fundamentalmente en procesos de combustión incompleta (tales como incineración) en presencia de cloro y compuestos metálicos que actúan como catalizadores (Meneses *et al.*, 2004; Kulkarni *et al.*, 2008; Williams *et al.*, 2012), son contaminantes de gran toxicidad, debido a que producen cloroacné, cáncer de estómago

y asimismo afectan de forma negativa al hígado, al sistema inmunológico, nervioso, y reproductor. Además, estos compuestos actúan como disruptores hormonales (Mitrou *et al.*, 2001; Kulkarni *et al.*, 2008), es decir, interfieren en el funcionamiento de las hormonas, sintetizándose éstas en exceso o por defecto.

En función de la estructura de las dioxinas y furanos (especialmente la cantidad de cloro presente y su posición relativa en el compuesto), se tendrán contaminantes más o menos tóxicos (Ahlborg y Victorin, 1987). Otra característica que los hace especialmente peligrosos es su gran estabilidad y afinidad por las grasas, por lo que tienen una gran tendencia a acumularse en los tejidos grasos del cuerpo humano.

La entrada al organismo de estos compuestos puede ser tanto por vía respiratoria como por ingestión de alimentos contaminados como la leche, marisco, pescado, carne, etc. (Jiang *et al.*, 2007), o por vía dérmica, siendo esta última dependiente de la naturaleza del producto en contacto (Keenan *et al.*, 1989).

En lo que respecta a las emisiones de biomasa, un paso clave para la reducción de las dioxinas y furanos es llevar a cabo una combustión completa, para así degradar los mismos a fragmentos de menor peso molecular y, generalmente, menos dañinos.

En este sentido, la optimización de factores del proceso de combustión como la temperatura, el tiempo de residencia y las turbulencias que se puedan producir en la cámara de combustión son importantes, así como el empleo de tratamientos químicos o filtros de distinta naturaleza (Kulkarni *et al.*, 2008).

3.3 Métodos para la reducción de los contaminantes emitidos durante la descomposición térmica de la biomasa

Todo lo explicado en los apartados anteriores permite concluir que se hace necesaria una intervención, a la hora de obtener energía a partir de biomasa, para controlar las emisiones producidas. Las medidas tomadas para evitar o reducir tales emisiones deben ser efectivas y a su vez no afectar negativamente al rendimiento del proceso.

Así, la selección de una biomasa que conlleve la menor cantidad de emisiones posible, a la vez que genere un gran rendimiento energético, es una medida clave en este sentido, como muchos autores han estudiado previamente (Verma *et al.*, 2012; Rabaçal *et al.*, 2013; Cardozo *et al.*, 2014).

Otro factor a tener en cuenta es el hecho de que estos sistemas deben ser rentables, sobre todo, a pequeña escala. En este último caso, un mínimo intento de controlar las emisiones suele ser, en

proporción, una gran parte del coste de la instalación, siendo la adaptación de los equipos requeridos inviable tanto desde el punto de vista económico y técnico.

Por esta razón es preferible el uso de pretratamientos sobre los combustibles o el correcto diseño de las instalaciones en lugar de controlar las emisiones generadas en el proceso en sí (Bridgwater *et al.*, 1995; Williams *et al.*, 2012).

Ello está relacionado con uno de los principios de la acción preventiva recogidos en la legislación española vigente en relación con la prevención de riesgos laborales, donde se prioriza el combatir los riesgos en su origen y adoptar medidas que antepongan la protección colectiva a la individual.

Como consecuencia de ello, se deberán emplear medidas que beneficien a la mayor parte de los trabajadores que se encuentren en un determinado trabajo, siendo el uso de equipos de protección individual (EPIs) la última opción (artículo 15 de la Ley 31/1995, de Prevención de Riesgos Laborales).

Por otra parte, la legislación española también abarca la necesidad de prevenir, vigilar y reducir la contaminación atmosférica con el fin de evitar o en su defecto aminorar los daños que de ésta puedan derivarse para las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza (artículo 1 de la Ley 34/2007, de calidad del aire y protección de la atmósfera).

Sin embargo, esta ley tiene un ámbito de aplicación a nivel industrial, excluyendo por ejemplo las calderas de biomasa de uso doméstico.

El uso de lavados previos a la combustión o pirólisis es muy extendido con el fin de disminuir las emisiones de contaminantes inorgánicos (García *et al.*, 2012). La adición de catalizadores o inhibidores y la dilución con biomasa menos nocivas para el medio ambiente son otras alternativas muy aceptadas (Miranda *et al.*, 2010).

Con respecto al diseño de instalaciones, el uso de biomasa en equipos concebidos para el aprovechamiento energético de carbón es un error muy común, y el mal aislamiento de las calderas de uso doméstico constituye un problema a nivel local para alcanzar mayor temperatura y así evitar la formación de humo e hidrocarburos, si bien se da un aumento en la formación de óxidos de nitrógeno (Chaiklangmuang *et al.*, 2002).

Los subproductos originados en la descomposición térmica de la biomasa son generalmente tratados de manera similar a otros procesos equivalentes con otros materiales, como ocurre en las incineradoras.

Así, los principales medios (aparte de diseños que optimicen el proceso) actúan sobre la materia prima empleada o bien sobre los compuestos tóxicos una vez han sido emitidos.

En el primer caso, se puede sustituir el combustible empleado por otro menos contaminante (con menor contenido en cloro, azufre, etc.) o llevar a cabo una mezcla del mismo con otros materiales o productos como catalizadores o inhibidores (como es el caso de la dolomita) que aceleren la degradación de compuestos nocivos, retarden su generación o bien optimicen el proceso de tal forma que sus emisiones sean menores (Sutton *et al.*, 2001; Devi *et al.*, 2005).

En el segundo caso, el objetivo es intentar llevar a cabo un tratamiento de los residuos generados, ya sea en estado sólido, líquido o gaseoso, para llevarlos a formas menos nocivas o eliminarlos mediante su confinamiento en algún medio (como en el caso de la adsorción de compuestos gaseosos mediante el uso de carbones activos).

La dilución consiste en añadir a un compuesto biomásico problemático (desde el punto de vista medioambiental, especialmente en instalaciones térmicas a pequeña escala) una proporción de otro compuesto menos contaminante, de modo que el rendimiento del proceso se vea poco afectado desde el punto de vista energético y sus emisiones sean menores.

Es evidente que la liberación de contaminantes durante el tratamiento de la biomasa dependerá de la naturaleza y composición de la materia prima empleada.

Como ejemplo, cabe destacar el trabajo llevado a cabo por Hanaoka *et al.* (2005), donde se pone de manifiesto la importancia del contenido de componentes lignocelulósicos en las emisiones de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y metano durante la gasificación de ciertos productos biomásicos, haciéndose posible la predicción de las emisiones de biomasa en función del conocimiento de su composición.

Por otra parte, varios autores (Jones *et al.*, 2007a, 2007b) pusieron de manifiesto la importancia del contenido en potasio sobre ciertos aspectos relacionados con la biomasa (y, en especial, con aquellos relacionados con las emisiones bajo combustión o pirólisis), conclusiones similares a las de otros estudios (Johansson *et al.*, 2003). De esta manera, algunos autores defienden toda clase de pretratamientos para eliminar posibles precursores de contaminantes.

Asimismo, se hace esencial la selección de biomasa pobre en potasio (entre otros minerales), cloro, azufre y nitrógeno para reducir ciertas emisiones gaseosas (sobre todo óxidos de azufre y nitrógeno) y en forma de aerosol, para evitar tanto problemas medioambientales como la corrosión de los equipos, si bien el problema de las partículas generadas debe solucionarse por otros medios adicionales.

El empleo de catalizadores en biomasa tiene un gran interés, siendo inicialmente empleados para conseguir un mayor rendimiento del procesado, especialmente para obtener compuestos de alto valor energético de forma selectiva.

Catalizadores como aluminosilicatos, dolomita, compuestos de calcio, magnesio (para la oxidación del monóxido de carbono), níquel, paladio y rodio, perovskita y zeolita han sido usados para tal fin, provocando en muchas ocasiones el craqueo de la biomasa tratada (Asadullah *et al.*, 2004; Gedevanishvili *et al.*, 2006; Iliopoulou *et al.*, 2007; Ammendola *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2011; Kobayashi *et al.*, 2011).

Así, al igual que se ve afectada la composición de los gases liberados con el fin de obtener productos deseables, se pueden desarrollar otra serie de reacciones que liberen o craqueen contaminantes, como por ejemplo la reducción de hidrocarburos como metano (Sutton *et al.*, 2001).

Por otra parte, no hay que olvidar que la propia biomasa contiene ciertos minerales que pueden afectar de manera clara al desarrollo de la combustión, gasificación o pirólisis, por lo que la caracterización mineral de la misma se hace esencial para poder predecir el comportamiento de la biomasa durante su utilización así como la adición de catalizadores (Miranda *et al.*, 2010).

Al igual que en el caso de la dilución, estos hechos no han pasado desapercibidos para muchos investigadores, que consideran clave el uso de aditivos no sólo para obtener un gran rendimiento energético, sino para reducir las posibles emisiones nocivas de los mismos (Bridgwater *et al.*, 1995).

Una gran variedad de catalizadores contribuyen a la reducción tanto de las partículas emitidas como de los hidrocarburos no tratados en el proceso de obtención energética a partir de biomasa (Basha y Gopal, 2012).

En el caso de compuestos como benceno y tolueno (contaminantes cuyos efectos nocivos han sido comentados con anterioridad), se ha estudiado el efecto de algunos catalizadores (en especial dolomita) sobre las emisiones de los mismos (Myrén *et al.*, 2002; Taralas y Kontominas, 2004; Yu *et al.*, 2009).

Independientemente de la metodología empleada, todos estos procedimientos van encaminados a una reducción de las emisiones al medio ambiente, para así evitar el riesgo de contaminación de las personas (ya sean trabajadores o no) en su origen (Bridgwater *et al.*, 1995, Armenti *et al.*, 2010).

Para eliminar las partículas generadas en el proceso, se suelen emplear separadores ciclónicos (se hace circular el gas de forma helicoidal, impactando las partículas con las paredes del ciclón para finalmente caer al fondo), filtros electrostáticos (ionizan las partículas para así poder arrastrarlas

hacia los electrodos con los que cuenta, separándose consecuentemente del gas de circulación), filtros de manga (haciendo pasar el gas por medio de ventiladores a través de unos filtros en forma de manga, permaneciendo las partículas en los intersticios del mismo), cámaras de sedimentación por gravedad, separadores inerciales y de choque o colectores húmedos.

Sin embargo, algunos de estos métodos (como, por ejemplo, los precipitadores electrostáticos o los condensadores de gases) no evitan la completa eliminación de las partículas emitidas, especialmente partículas ultrafinas (Strand *et al.*, 2002).

Así, con el fin de contribuir a la reducción de las emisiones (a pesar de la utilización de las técnicas anteriormente comentadas), en el caso de los contaminantes gaseosos, se suele emplear la vía seca, semi-seca y húmeda.

- Vía seca: normalmente se emplea hidróxido o carbonato cálcico en polvo, para que reaccione con los gases ácidos generados. Posteriormente, las partículas generadas se retienen con filtros de mangas.
- Vía semi-seca: Se hace reaccionar el gas a su paso por una lechada de cal.
- Vía húmeda: Tras una retención previa de las partículas, se hace pasar el gas a través de una torre de absorción que contiene, en función de los contaminantes a tratar, un determinado líquido que interacciona con los compuestos nocivos de interés. Es eficaz con residuos ácidos, pero genera residuos sólidos y aguas residuales que deben tratarse.

Estas técnicas pueden utilizarse de forma independiente o combinarse entre sí (Moltó, 2007).

Existen otras formas de disminuir la presencia de contaminantes en el gas generado como el uso de carbón activo con las características de química superficial y porosidad adecuadas, siendo relativamente baratos y fáciles de obtener. Así, el uso de carbón activo es también una alternativa válida para muchos de los compuestos liberados en el proceso de aprovechamiento de la biomasa (Lillo-Ródenas *et al.*, 2006; Chao *et al.*, 2007; Maldonado-Hódar *et al.*, 2007).

Gracias a su elevada área superficial y volumen de poros, son capaces de retener incluso trazas de contaminantes en el agua o aire (Lillo-Ródenas *et al.*, 2006; Almazán-Almazán *et al.*, 2007). Además, no sólo pueden actuar como adsorbentes sino que debido a la diferente química superficial de los mismos pueden actuar como catalizadores en procesos de degradación de los contaminantes, tales como la oxidación de especies orgánicas e inorgánicas.

Otro aspecto a tener en cuenta es la mayor facilidad de regeneración de los carbones activados en comparación con otros materiales (como zeolita), en especial en el caso de la adsorción de

compuestos como el benceno o el tolueno, ya que la menor especificidad de su enlace lo hace más fácil de romper, de modo que se requiere menos energía en el proceso de regeneración (Montagnaro *et al.*, 2015).

En función de los contaminantes a tratar, se pueden seleccionar o incluso sintetizar carbones activos con una serie de características superficiales para su óptima función. De este modo, tanto gases inorgánicos (tales como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, cianuro de hidrógeno y óxidos de nitrógeno) como orgánicos (como por ejemplo benceno, bromodiclorometano, cloroformo, 1,1,1-triclorometano, etc.) han sido estudiados en detalle con el fin de determinar las óptimas condiciones para su máxima adsorción.

Dada la gran variedad de carbones y fibras presentes en el mercado, así como las diferentes características moleculares de los contaminantes a captar, la correcta elección de adsorbente para una determinada aplicación es una tarea difícil.

La capacidad para retirar los contaminantes comentados anteriormente dependerá principalmente del tipo de carbón usado, siendo el problema más complejo si se pretende captar más de un contaminante simultáneamente. Además, se deben tener en cuenta factores como el área superficial, densidad, dureza y contenido en cenizas (características especificadas en carbones comerciales).

Con todo ello, la capacidad de adsorción de un filtro puede variar dependiendo de si las concentraciones de contaminantes son elevadas o el tiempo de residencia en el mismo es breve, siendo estos factores como regla general perjudiciales para la depuración del aire.

Finalmente, la capacidad de un filtro se verá influenciada por la presencia de otros compuestos en el ambiente generado en el proceso termoquímico que, en condiciones normales, no aparecen en los ensayos de laboratorio que caracterizan tales filtros y que pueden afectar a aspectos tales como el pH de la superficie del adsorbente o la polaridad de los contaminantes, por su interacción superficial, además de la adsorción competitiva entre ellos.

4 ANÁLISIS TÉRMICO Y DE LAS EMISIONES ASOCIADAS

4.1 Caracterización de biomasa: Técnicas actuales

Debido al auge alcanzado por la biomasa, el interés por conocer la composición de la misma y de los productos formados tras su procesado ha ido en aumento.

Por un lado, resulta clave conocer la composición (ya sea en cuanto al análisis inmediato, elemental o lignocelulósico) de la biomasa de partida, así como su poder calorífico.

Por otro, es interesante determinar el rendimiento de los compuestos obtenidos tras el procesado térmico que se consideran adecuados para su aprovechamiento energético.

Asimismo, la determinación de otros parámetros como la temperatura de fusión de cenizas, viscosidad o la composición de las mismas, son de vital importancia de cara al uso de la biomasa en aplicaciones térmicas.

Finalmente (siendo éste uno de los temas centrales de este estudio), medir los contaminantes emitidos es esencial para valorar los posibles daños a los seres vivos y el medio ambiente.

Como consecuencia de ello, y dada la distinta naturaleza de las sustancias a analizar, se han desarrollado un gran número de técnicas analíticas que pueden resultar de gran utilidad en este campo, abarcando desde análisis elementales hasta microscopía electrónica (Bahng *et al.*, 2009).

4.1.1 Análisis inmediato

Se trata de un conjunto de ensayos cuyo fin es determinar los porcentajes de cenizas, materia volátil y carbono fijo (Arranz, 2011).

4.1.2 Análisis elemental y físico

La determinación elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno es llevada a cabo de forma rutinaria mediante el método clásico de oxidación total (análisis de combustión) o espectroscopía atómica para muestras de biomasa antes y después del procesado (Oasmaa y Meier, 2005).

El conjunto de normas de la American Society of Testing and Materials ASTM D5291 (ASTM, 2007) establece los métodos estándar para la determinación instrumental de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Por otro lado, parámetros físicos como el tanto por ciento de humedad y la viscosidad de los productos líquidos obtenidos en biomasa es determinado mediante volumetría (ASTM, 2008) y un viscosímetro rotatorio o capilar (ASTM, 2006).

El pH se mide mediante un analizador de ión extendido o un pHmetro (Oasmaa y Meier, 2005). La densidad se mide mediante un densímetro digital según el estándar de la ASTM (ASTM, 2002).

4.1.3 Poder calorífico

Es la cantidad de energía que se puede desprender por unidad de masa al producirse una reacción química de oxidación.

Se considera la energía máxima que puede liberar la unión química entre un combustible y un comburente, siendo equivalente a la energía que mantenía unidos los átomos en las moléculas de combustible menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas en las materias formadas en la combustión (generalmente en forma de gas).

El poder calorífico superior es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa por unidad de volumen de combustible cuando el vapor de agua originado en la combustión está condensado y se contabiliza, por consiguiente, el calor desprendido en este cambio de fase.

El poder calorífico inferior, por su parte, es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de volumen de combustible sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua de la combustión, al no producirse cambio de fase y expulsarse como vapor (Arranz, 2011).

4.1.4 Técnicas termoanalíticas

El termoanalizador se compone de una balanza acoplada a un calorímetro, un controlador y un ordenador (Murugan *et al.*, 2008). Las partículas se calientan por medio de radiación en el termoanalizador.

La balanza directamente mide la pérdida de peso de la biomasa y los productos de pirólisis obtenidos en función del tiempo, dando el calorímetro la dependencia del tiempo del flujo de calentamiento y de la temperatura de la muestra.

Las técnicas termoanalíticas incluyen los análisis termogravimétricos (TGA), calorimetría de escáner diferencial (DSC) y el análisis térmico diferencial (DTA).

Estas técnicas termoanalíticas se emplean normalmente para examinar el comportamiento térmico de la biomasa y para identificar parámetros cinéticos de la reacción térmica (Murugan *et al.*, 2008).

En el análisis térmico diferencial, la muestra es sometida a un régimen de temperatura programado y predeterminado en una atmósfera concreta. Se suele emplear para observar fenómenos tales como degradación, reacciones de oxidación o reducción, evaporación, sublimación y otros cambios relacionados con las variaciones de temperatura que suceden en el proceso de degradación biomásica, pudiendo determinarse los calores de reacción intercambiados.

Los ensayos se ejecutan tanto en modo isotérmico como dinámico (Reina *et al.*, 1998). El último es el método más común, y requiere menos datos experimentales que el método isotérmico (Tia *et al.*, 1991).

La calorimetría diferencial mide la diferencia de cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una muestra y otra de referencia en función de la temperatura.

Principalmente se emplea para medir la capacidad calorífica (C_p), transición de fase y la transición de vidrio para materiales biomásicos (Hatakeyama y Hatakeyama, 2004).

Los métodos termoanalíticos proporcionan información muy interesante sobre la cinética de la pirólisis, pero no así sobre la naturaleza de los compuestos volátiles liberados en el proceso. Así, es deseable emplear este método en combinación con otros que puedan identificar los compuestos volátiles producidos durante el análisis.

A continuación se describe de forma más detallada la técnica de TGA, por ser tan importante en el presente estudio.

4.1.4.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) permite conocer la pérdida de masa de un material, cuando éste es sometido a calentamiento, bajo una atmósfera gaseosa determinada. De este modo, se puede obtener información valiosa sobre el proceso de combustión o pirólisis que se da durante el aprovechamiento energético de la biomasa.

En este caso, la cinética de la reacción está influida por la composición y el tamaño de partícula, lo cual se debe tener en consideración para el correcto diseño de plantas de biomasa, entre otros factores (Vamvuka *et al.*, 2004).

Por tanto, el análisis térmico concreto de la biomasa que se pretende utilizar es una tarea necesaria para predecir el comportamiento de la misma en instalaciones, teniendo en cuenta las limitaciones que estos métodos presentan para la generalización, ya que se realizan en condiciones de laboratorio controladas y sobre pocas cantidades de muestra comparadas con las que se emplearán en la realidad.

Mediante el análisis termogravimétrico se registra de forma continua la masa de una muestra, en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al aumentar la temperatura.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. En el análisis termogravimétrico se determina la velocidad de pérdida de peso de una muestra como una función de la temperatura y el tiempo.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan generalmente de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o reactiva y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Normalmente pueden realizarse ensayos en régimen isotérmico o no-isotérmico.

En general, los principales factores que influyen en el comportamiento térmico de la biomasa son, como ya se ha indicado, la composición química, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula, la atmósfera ambiente, la temperatura y las sustancias inorgánicas presentes en la muestra (Shafizadeh y DeGroot, 1976).

Este tipo de análisis ha sido utilizado de forma generalizada como un medio para determinar las características de la combustión y los parámetros cinéticos (Shafizadeh y MacGinnis, 1970; Antal, 1983) de muestras de biomasa.

Los métodos termogravimétricos tienen gran variedad de usos, destacando el estudio de cinéticas de descomposición en materiales tan dispares como residuos agrícolas o polímeros (Skoog *et al.*, 2001). Esta técnica ofrece una comprensión semicuantitativa del proceso de degradación térmica bajo condiciones de laboratorio controladas (Graboski, 1981). La ventaja de determinar los parámetros cinéticos a partir de las curvas de TGA, estriba en que únicamente se requiere una simple muestra y pocos datos para calcular la cinética sobre un rango de temperatura de una forma continua, de modo que esta técnica puede ser utilizada para realizar predicciones de ingeniería.

La bibliografía recoge un gran número de estudios cinéticos sobre compuestos biomásicos, destacando los referentes a residuos madereros (Gómez *et al.*, 2007; Gil *et al.*, 2010b; Wannapeera *et*

al., 2011), tabaco (Senneca *et al.*, 2007a), hueso de aceituna (Blanco López *et al.*, 2002; Kastanaki *et al.*, 2002; Miranda, 2005; Senneca *et al.*, 2007b), y al orujillo (García Ibáñez, 2004; Varol *et al.*, 2010), así como sustancias puras como hemicelulosa, celulosa y lignina (normalmente modelizada como O-xilano) donde el papel de los compuestos lignocelulósicos es importante, ya que el comportamiento térmico global de la biomasa puede estimarse a partir de los comportamientos térmicos aislados de celulosa, hemicelulosa y lignina.

De esta forma, el empleo de métodos de análisis térmico puede determinar los efectos de la composición lignocelulósica y el contenido de materiales inorgánicos en la ceniza sobre las temperaturas de descomposición de la biomasa.

4.1.5 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas (MS), en combinación con un método de degradación térmica, es la tecnología de análisis más empleada para detectar productos del procesado térmico de biomasa, debido a sus ventajas en términos de inmediatez, especificidad y sensibilidad.

Por otra parte, la espectrometría de masas proporciona información acerca de la composición elemental de las muestras, su estructura molecular, la composición cualitativa de mezclas complejas, la estructura y composición de superficies sólidas y de las relaciones isotópicas de átomos en las muestras.

La espectrometría de masas se basa en la separación de partículas moleculares o atómicas en función de su masa. El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas.

En primer lugar, la muestra se atomiza y posteriormente se ioniza mediante un bombardeo de electrones (Oriol y Del Castillo, 1998).

A continuación, dichos iones se aceleran por un campo eléctrico.

Gracias a la influencia que ejerce un campo magnético sobre los iones, éstos se separarán en función de su relación masa/carga. Normalmente, los iones suelen ser positivos y de carga única.

Finalmente, una vez completado el anterior paso, los iones son detectados mediante un sistema informático, el cual recoge las señales y las reproduce en forma de espectro de masas (Oriol y del Castillo, 1998).

Dado que los iones formados a partir de los fragmentos obtenidos poseen una sola carga, es fácil determinar la masa del ión a partir de la relación masa/carga.

El espectrómetro de masas más empleado es el cuadrupolar, apto para separar fácilmente iones que difieren en su masa en una unidad (Rubinson y Rubinson, 2001, Skoog *et al.*, 2001).

De esta forma, son múltiples los estudios sobre biomasa que se han llevado a cabo empleando la espectrometría de masas como sistema de detección, ya que facilita el conocimiento de la naturaleza de los componentes emitidos durante la combustión, gasificación o pirólisis, como se comenta en el siguiente apartado.

Dicha información puede ser aplicada a la identificación de diferentes contaminantes, así como otros compuestos que pueden ser indicativos de la eficiencia del proceso en sí.

Por otra parte, esta técnica también ayuda a determinar los mecanismos de reacción que se dan durante la descomposición térmica de la biomasa.

4.1.6 Empleo acoplado de las técnicas TG-MS

La combinación de las técnicas anteriormente comentadas (termogravimetría y espectrometría de masas) permite, por lo tanto, un mayor conocimiento de los mecanismos y cinética de degradación de los combustibles o materiales en estudio, como lo muestran numerosos trabajos (Materazzi y Risoluti, 2014).

Se han desarrollado estudios sobre la estructura y descomposición de complejos inorgánicos. Como ejemplo, Radhof *et al.* (1985) estudió el comportamiento térmico de varios complejos de Cu(II), mientras que Lu *et al.* (2003) caracterizó compuestos de coordinación de hierro. Por su parte, Madarász *et al.* (2004b y 2009) llevó a cabo varios estudios de complejos inorgánicos, como paratungstato de sodio tetrahidrato y trans-diamin-bis(nitrito) de paladio (II) y platino (II), centrándose tanto en la descomposición de los mismos como en su estudio estructural.

Por su parte, Papadopoulos *et al.* (2010) propuso mecanismos de pirólisis para algunos complejos lantánidos, mientras que Rejitha *et al.* (2011) estudió la descomposición térmica de cloruro de hexaaminniquel (II). Muchos de los complejos comentados actúan como catalizadores o bien sirven de precursores de otros compuestos de interés industrial.

Un gran número de estudios se han centrado en el comportamiento térmico de diversos materiales para conocer sus mecanismos de descomposición, posibles usos a altas temperaturas e incluso para valorar los contaminantes nocivos emitidos a los que están expuestos los trabajadores durante su procesado.

Así, Orbach *et al.* (1985) estudió la descomposición de cloruro de polivinilo (PVC) en aire. Un estudio similar pero con distinto material (polieteretercetona, PEEK) fue llevado a cabo por Day *et*

al. (1990). Por su parte, Reggers *et al.* (1997) caracterizó distintos materiales (latex y sulfato de cobre pentahidratado combinado con celulosa) e identificó productos volátiles generados en su degradación térmica.

Surianarayanan *et al.* (1998) observó los riesgos asociados al secado de poliacrilonitrilo (PAN), en especial en lo referente a liberación de productos tóxicos durante tal procesado. Otro estudio relacionado con PAN es el llevado a cabo por Wu *et al.* (2009), que observa la estabilización y mecanismos de degradación de precursores de este material.

Tanto Matsuzawa *et al.* (2001) como Grigante *et al.* (2010) estudiaron la pirólisis de un gran número de polímeros, como PVC, PP, PE, PS, etc., proponiendo los mecanismos de pirólisis de los mismos en estado puro y combinado. La combinación de las técnicas comentadas también sirvió para el estudio de silicatos modificados orgánicamente (ORMOSIL) (Chang-Wei *et al.*, 1999).

Peng *et al.* (1999 y 2000) determinó los mecanismos y modelos cinéticos aplicables a la pirólisis de PEEK y sulfuro de polifenileno. Arii *et al.* (2000) estudió la degradación térmica de un precursor del dióxido de cromo en distintas atmósferas (tanto inerte como con oxígeno). Díaz *et al.* (2004), por su parte, abarcó la optimización de la formación del material mesoporoso SH-MCM-4 mediante oxidación.

Otro estudio interesante es el desarrollado por Howell *et al.* en 2003, consistente en la degradación térmica de poliestirenos isoméricos. Madarász *et al.* (2004a) estudió los compuestos emitidos durante la descomposición térmica de dicloro(tiourea) de estaño (II), importante en la industria termosolar. Shimada *et al.* (2004) desarrolló el termoanálisis de la oxidación de polvos de Ta C_{1-x}N_x, mientras que Yu *et al.* (2006) estudió la nitración en la generación de TiO₂/InN. Ran Han *et al.* (2006) propuso un mecanismo de formación de la perovskita, identificando compuestos intermedios.

Zongxhue *et al.* (2009), por otro lado, estudió la descomposición catalítica de perclorato de amonio en oxalato de cobalto (II) (CoC₂O₄). Qi *et al.* (2009) determinó la estabilidad y descomposición térmica de polianilina/NiO (PANI/NiO).

Finalmente, Chien *et al.* (2011) obtuvo las emisiones durante el reciclado del ácido poliláctico, mientras que Oliveira *et al.* (2011) determinó para un copolímero el comportamiento térmico durante su pirólisis.

Con respecto a los combustibles biomásicos, cabe destacar las investigaciones enfocadas al estudio de los compuestos mayoritarios de los mismos, es decir, los componentes lignocelulósicos, analizando en algunos casos el efecto de la adición de productos que modifican su degradación.

Así, se ha estudiado la adición de distintos cationes a la lignina y celulosa (Jakab *et al.*, 1993 y 2010). Reggers *et al.* (1997), Pappa *et al.* (2003) y Zhao *et al.* (2011) experimentaron, respectivamente, con la adición de sulfato de cobre pentahidrato, productos químicos retardantes y catalizadores de Ni-Co sobre celulosa.

Otro estudio sobre el efecto de productos retardantes en madera es el llevado a cabo por Qu *et al.* (2011), mientras que el empleo de otro compuesto de Níquel como catalizador (NiO) sobre nitrocelulosa fue estudiado por Wei *et al.* (2010).

Por otra parte, se han estudiado residuos urbanos y su posible aplicación en procesos de degradación termoquímica, considerando las emisiones del proceso. Lu *et al.* (1999) prestó especial atención a los gases emitidos durante la combustión combinada de carbón con otros combustibles residuales.

Por su parte, Chien *et al.* (2009) identificó varios hidrocarburos aromáticos policíclicos durante la pirólisis de residuos de cristal líquido, destacando especialmente la presencia de naftaleno y fenantreno. Finalmente, Zhao *et al.* (2010) investigó sobre la pirólisis de vitrinita e inertinita procedentes del carbón.

Con referencia a los residuos agrícolas, numerosas investigaciones se han llevado a cabo, valorándose desde aspectos cinéticos hasta la emisión de contaminantes en el proceso.

Oja *et al.* (2006) estudió la pirólisis de tabaco y las emisiones de compuestos volátiles relacionadas, mientras que Oudia *et al.* (2007) analizó el efecto de la delignificación de eucalipto sobre su comportamiento en pirólisis.

Por su parte, Worasuwanarak *et al.* (2007) y Sonobe y Worasuwanarak (2008) llevaron a cabo un estudio detallado de la pirólisis de caña de arroz, mazorca de maíz y cáscara de arroz, atendiendo especialmente a la cinética del proceso.

Font *et al.* (2009), además del estudio de la pirólisis, desarrolló un estudio cinético para la combustión del tomate.

Por último, Tihay y Gillard (2010), Huang *et al.* (2011) y López-González *et al.* (2015) analizaron las especies emitidas durante la pirólisis de tres especies mediterráneas (*cistus creticus*, *myrtus communis* y *genista corsica*) y de hojas de bambú y caña de azúcar, entre otros.

Hay que destacar que muchos de los trabajos mencionados en este apartado se basan en la técnica TG-MS, siendo ésta complementada con otras tales como cromatografía de gases, detección infrarroja, rayos X, análisis elementales, etc., para obtener así información adicional sobre los mecanismos de degradación de las muestras.

4.1.7 Estudios cinéticos de la degradación térmica de biomasa

4.1.7.1 Análisis cinético en condiciones estáticas y dinámicas

La cinética de degradación térmica de la biomasa se estudia experimentalmente bajo condiciones estáticas o dinámicas (Babu, 2008). Se alcanzan condiciones estáticas (o isotérmicas) manteniendo una temperatura constante determinada en la cámara de biomasa. Bajo condiciones dinámicas, las partículas de biomasa en la cámara experimentan un incremento de temperatura en función del tiempo, según la velocidad de calentamiento seleccionada.

Así, esa velocidad de calentamiento afecta de forma considerable al proceso de reacción. Ambas condiciones presentan algunas limitaciones. En el caso del análisis dinámico, es difícil mantener en los reactores altos índices de calentamiento durante la gasificación o pirólisis.

Por otra parte, en el análisis estático, los experimentos se llevan a cabo de acuerdo a dos diferentes métodos para alcanzar condiciones isotérmicas.

En primer lugar, se pueden emplear velocidades de calentamiento muy bajas para evitar gradientes espaciales de temperatura. En segundo lugar, los experimentos se pueden desarrollar en un ambiente con velocidades de transferencia de calor externa muy elevada.

De este modo, se mantiene reducida la inevitable etapa dinámica de la fase de calentamiento. Sin embargo, en el primer caso, la pérdida de peso no es despreciable durante el calentamiento y por lo tanto la interpretación de los datos puede carecer de información sobre una importante parte del proceso global.

En el segundo caso, los resultados se pueden ver afectados por las limitaciones de la transferencia de calor, a no ser que se lleve a cabo un control minucioso de la temperatura de la muestra (Babu, 2008). Estas limitaciones son factores clave que deben ser considerados en el desarrollo de métodos de análisis térmico para estudios cinéticos.

4.1.7.2 Determinación de parámetros cinéticos a partir del análisis térmico

Se han llevado a cabo numerosos estudios experimentales y teóricos sobre la cinética de degradación térmica de biomasa por parte de muchos investigadores. A pesar de los abundantes estudios experimentales desarrollados, no hay un modelo generalmente aceptado que pueda predecir el grado de pirólisis y proporcionar una información previa sobre la conversión final de compuestos biomásicos.

Un importante parámetro cuando se trata de cinética es la energía de activación. Dicho parámetro está relacionado con la cantidad de energía requerida para que la reacción pueda iniciarse. Esta determinación ofrece información fiable y por lo tanto puede servir para predecir de forma exacta el comportamiento de materiales sometidos a diferentes condiciones térmicas. TG es el método más común para la evaluación cinética en muchos laboratorios (tanto científicos como industriales) ya que la masa de una muestra es una propiedad muy útil en el estudio de la cinética global (Mamleev *et al.*, 2007).

En termogravimetría, se miden los cambios en el peso de los materiales biomásicos en función de la temperatura (ascendente en la mayoría de los casos) o del tiempo. Los parámetros cinéticos a partir de las curvas TG se pueden obtener usando métodos donde no es necesario conocer el mecanismo de la reacción para calcular la energía de activación. Así, hay varios métodos como el de Ozawa (Ozawa, 1965) o Friedman (Friedman, 1963).

Se pueden encontrar muchas variaciones de estos métodos, como resultado de aplicar ligeras modificaciones a los dos métodos mencionados. Todos ellos se basan en el cálculo de la integral de la constante de Arrhenius, $k=k_0\exp(-E/RT)$, en función del tiempo para un conjunto de estados para diferentes valores de temperatura. La pirólisis de biomasa se puede describir asumiendo una reacción de primer orden, como algunos autores han destacado (Hu *et al.*, 2007):

De hecho, los métodos mencionados anteriormente son muy simplificados. La mayoría de la biomasa es química y físicamente heterogénea, y sus componentes tienen diferentes reactividades y dan lugar a diferentes productos. Las reacciones químicas que acontecen durante un proceso de pirólisis, gasificación o combustión son extremadamente complejas debido a la formación de más de cien productos intermedios de reacción.

Se podrían resumir las etapas de pirólisis en las siguientes: a) transferencia de calor de una fuente de calor, llevando a un incremento de temperatura en la biomasa; b) comienzo de las reacciones de pirólisis debido a este aumento de temperatura, provocando la liberación de compuestos volátiles y la formación de ceniza; c) salida de los gases generados, dándose así una

transferencia de calor entre los gases y la biomasa aún por pirolizar; d) condensación de parte de los compuestos volátiles sobre las partes más frías de la biomasa para producir alquitrán; e) reacciones secundarias autocatalíticas debido a estas interacciones (Babu, 2008).

Establecer un modelo para la pirólisis de biomasa incluye un modelo de la cinética de los procesos químicos que se desarrollan durante la misma, así como modelos de transferencia de calor y de masa (Babu, 2008).

En el caso de reacciones en las que se alimenta una atmósfera oxidante, el proceso y obviamente su cinética se verán afectados, especialmente a partir de la volatilización del material (esta primera etapa puede considerarse pirólisis), y la reacción permitirá obtener rendimientos de fase sólida más bajos, debido a la oxidación del residuo carbonoso, que tiene lugar hasta el final del proceso de degradación.

5 MATERIALES Y MÉTODOS

Con el fin de observar los efectos de diferentes tratamientos en el comportamiento térmico y emisiones de los residuos biomásicos en estudio (orujillo de aceituna, orujo de uva y rebollo), se llevaron a cabo una serie de experiencias con la ayuda de determinadas técnicas analíticas, que se detallarán a continuación.

A modo de resumen, se comenzará con la selección de los materiales de partida, la descripción de su fabricación en forma de pellets y la caracterización de los mismos, para después continuar con los tratamientos (variación de la velocidad de calentamiento, dilución con rebollo, uso de lavados como pre-tratamientos, incluyendo tratamiento con ultrasonidos, y adición de filtros de carbón activo) destinados a reducir las emisiones durante el aprovechamiento energético de la biomasa (incluyendo la optimización de ciertos parámetros como la velocidad de calentamiento y el caudal de gas empleados).

5.1 Procesado de las muestras

5.1.1 Selección de las muestras de estudio y pretratamientos

Las muestras seleccionadas corresponden a diferentes biomásas características de la región de Extremadura. Se seleccionaron dos biomásas de tipo agroindustrial, orujo de aceituna y orujo de uva, y una biomasa forestal, rebollo (*Quercus pyrenaica*). Todas ellas fueron densificadas y en algunos casos fue necesaria la realización de determinados tratamientos previos al pelletizado.

Estos materiales biomásicos fueron seleccionados por ser residuos abundantes en Extremadura, cuyo aprovechamiento energético sería una solución factible para valorizar dichos materiales al rentabilizarse el procesado de estos subproductos.

En los siguientes puntos se detalla el origen concreto de las tres muestras y los diversos pretratamientos, incluido el pelletizado.

5.1.1.1 Rebollo

Las muestras de rebollo (*Quercus pyrenaica*) se obtuvieron del Robledal de La Solana (Barrado, Cáceres). La recogida se realizó mediante clareo, apeándose árboles enteros, elegidos a espacios regulares dentro del robledal.

Una vez talado el árbol, se desramó y se troceó el fuste. Las muestras se transportaron al laboratorio del Área de Máquinas y Motores Térmicos de la Universidad de Extremadura, para proceder a su almacenamiento.

Dado el elevado contenido en humedad de las muestras (aproximadamente 50%) el residuo se apiló para ser sometido a secado natural y así reducir la humedad a un 15-20 %.

Una vez alcanzados esos niveles de humedad, se procedió a astillar el residuo con la maquinaria adecuada (biotrituradora Viking GE 260) y reducir su tamaño de partícula a menos de 100 mm.

Las piezas de mayor tamaño, fustes y ramas de mayor diámetro, fueron astilladas fuera del laboratorio con maquinaria industrial para reducir su tamaño de partícula a una granulometría similar a la anterior.

5.1.1.2 Orujillo de aceituna

El orujillo de aceituna se obtuvo en una industria de tratamiento de alperujos situada en Aceuchal (Badajoz). El alperujo, procedente de diversas almazaras de la zona, se procesa en un sistema de centrifugación para obtener la fracción de aceite residual que contiene. La fracción restante se separa en dos nuevas fracciones: orujo húmedo y alpechín.

Estos orujos húmedos pasan a un secadero rotativo tipo Trommel cuya misión es la de reducir la humedad de la biomasa resultante hasta valores en torno a 7-15%.

El producto así obtenido fue trasladado al laboratorio del Área de Máquinas y Motores Térmicos para su posterior tratamiento y estudio.

No se llevó a cabo ningún secado adicional, ya que el valor de humedad obtenido se consideró adecuado. Asimismo, la granulometría del producto se consideró conveniente para el pelletizado, con lo que no se precisó ningún pre-tratamiento.

5.1.1.3 Orujo de uva

El orujo de uva se obtuvo en una planta de secado de residuos procedentes de una alcoholera, situada en Aceuchal (Badajoz).

Una vez secado, el orujo de uva se desgranilló y trituró, para posteriormente ser transportado al laboratorio, donde se eliminaron pequeñas piedras y raspones de gran tamaño. El subproducto presentaba una humedad adecuada, por lo que no fue preciso modificarla.

Con el fin de evitar el atasco debido a los raspones presentes en el residuo, se llevó a cabo una reducción del tamaño de partícula del orujo de uva, utilizándose un molino de martillos.

5.1.2 Pelletizado

Se procedió al pelletizado de las muestras por considerarse que este formato es el más habitual para el uso de la biomasa en la producción de calor a pequeña escala.

También permitía estandarizar las condiciones para las diferentes biomásas analizadas, ya que de esta forma se obtiene un producto compacto, con menor diferencia de densidad entre las muestras en comparación con los materiales de partida.

El proceso de pelletizado se realizó partiendo de las muestras previamente acondicionadas. Para ello, la muestra se introdujo manualmente en la tolva de la pelletizadora, la cual fue previamente puesta en marcha para que la temperatura de la matriz aumentase debido al rozamiento provocado durante el propio funcionamiento de la máquina.

El residuo acondicionado, tras atravesar los orificios de la matriz con ayuda de los rodillos, sale en forma de pellets y permanece en un depósito hasta que se enfrió de forma natural, es decir, sin emplear enfriadores mecánicos.

Para escoger la muestra se seleccionaron los pellets obtenidos una vez que la pelletizadora se encontraba en régimen estacionario, evitándose los pellets iniciales que pueden contener trazas de otros residuos procedentes de ensayos previos y que además no tienen las características adecuadas por no alcanzarse la adecuada temperatura de trabajo. Los pellets fabricados en la última fase también fueron descartados, ya que la menor cantidad de muestra restante ejercía menos presión sobre la matriz, cambiando ligeramente las condiciones de pelletizado (unido al hecho de que la temperatura de la matriz al final del proceso es mucho mayor que en etapas intermedias, alterando igualmente las condiciones para la obtención de los pellets).

En el caso de realizarse mezclas, éstas se llevaron a cabo de la misma manera, haciendo un mezclado manual previo con las cantidades adecuadas para cada porcentaje, hasta conseguir una distribución de la mezcla homogénea.

Una vez obtenido el pellet, la elaboración de la muestra en polvo para su posterior análisis termogravimétrico o de espectrometría de masas se consiguió mediante un molino de bolas Retsch MM301 (Figura 4).

Se pulverizó la muestra pelletizada empleando el molino de bolas a 25 Hz de frecuencia durante 5 minutos.



A

B

Figura 4 - Pellets obtenidos (A) y molino de bolas empleado (B).

5.2 Caracterización del material de partida

Todos los pellets en estudio (orujillo de aceituna, orujo de uva y rebollo y sus combinaciones), utilizados en los diversos ensayos realizados (detallados en los apartados 5.5 y 5.6), fueron caracterizados de manera individual e independiente como materiales de partida.

Así, se llevó a cabo un análisis elemental, inmediato y de composición de cenizas. Por otra parte, también se realizó el análisis térmico de los diversos pellets empleados tanto en atmósfera inerte como oxidante, y se estudiaron las correspondientes emisiones mediante análisis TG/MS.

5.2.1 Análisis elemental

Se determinaron los porcentajes de los principales elementos que componen la biomasa en estudio. La biomasa posee un contenido en carbono entre el 30-60 % y en oxígeno entre el 30-40 %, siendo el hidrógeno el tercer componente mayoritario con un 5-6 % en base seca. También se puede encontrar, en menor proporción (por debajo del 1 %), nitrógeno, azufre y cloro. Por otra parte, otros elementos inorgánicos como potasio pueden estar presentes en proporciones por encima del 1 %.

Así, las proporciones de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se determinaron analizando los gases de combustión al quemar la muestra a temperatura variable. El tanto por ciento de oxígeno se obtuvo por diferencia a 100 de la suma de los elementos y las cenizas. La determinación de elementos como sodio o potasio también es de gran interés.

El equipo empleado para la realización de los análisis elementales fue un analizador LECO CHNS-932, con posibilidad de analizar los elementos *C*, *H*, *N*, *S*, disponible en la Unidad de

análisis elemental del Servicio de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Empresarial (SAIUEx), siguiéndose las normas CEN/TS 15104 (para carbono, nitrógeno e hidrógeno) y CEN/TS 15289 (para la determinación de azufre).

El cloro se halló en su forma soluble, siguiéndose el método descrito en la norma española experimental UNE-CEN/TS 15105 EX. Para la determinación del sodio y potasio, tras una extracción de sus elementos solubles, se utilizó un fotómetro de llama asociado a un TRAACS (Autoanalizador de flujo continuo segmentado), previamente calibrado con siete patrones para el sodio y otros tantos para el potasio. Este proceso se realizó siguiendo las directrices que marca la norma UNE-CEN/TS 15105 EX, en el Servicio de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Empresarial (SAIUEx).

5.2.2 Análisis inmediato

Para determinar el contenido en materia volátil se tuvo en cuenta la norma UNE-CEN/TS 15148 EX. Para ello, se tapa la muestra de material, previamente pesada, y luego se calienta en un horno de mufla hasta una temperatura de 900 °C durante 7 min. Una vez se deja enfriar a temperatura ambiente, se pesa la muestra para poder determinar la cantidad de materia volátil por diferencia de pesadas.

El contenido en cenizas se obtuvo de acuerdo con el método propuesto en la norma UNE-CEN/TS 14775 EX. Las muestras son introducidas en un horno de mufla cuya temperatura aumenta hasta los 250 °C (con un incremento de 5 °C min⁻¹). Se mantiene esta temperatura durante 60 min para permitir que se evaporen los compuestos volátiles antes de la ignición.

Posteriormente, se sigue elevando la temperatura en el horno de manera uniforme hasta 550 °C, manteniendo este valor durante al menos 120 min. El valor porcentual de las cenizas se obtiene por diferencia de pesadas.

El porcentaje de carbono fijo se determinó por diferencia a 100, considerando las cantidades porcentuales de materia volátil y cenizas.

5.2.3 Composición de cenizas

La composición de las cenizas de un biocombustible es muy importante, ya que éstas pueden catalizar los procesos de degradación térmica de éste.

Los principales componentes de las cenizas son los óxidos metálicos, destacando los óxidos de potasio (K₂O), sodio (Na₂O), calcio (CaO), aluminio (Al₂O₃) y férrico (Fe₂O₃).

La composición de las cenizas se obtuvo de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado anterior y se llevó a cabo mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El equipo empleado fue un espectrofotómetro Physical Electronics (5700C, Multitechnique System), del Servicio de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Empresarial (SAIUEx). La fuente de excitación empleada fue una radiación Mg-K de intensidad 1253,6 eV. De esta forma, se determinó el porcentaje de átomos de cada elemento y, teniendo en cuenta los pesos atómicos, se obtuvo la composición porcentual de los óxidos.

Cabe destacar que se obtuvieron resultados porcentuales para cada óxido obtenido. Así, en las comparaciones llevadas a cabo a lo largo de todo este trabajo de investigación, se observaron descensos en determinados porcentajes de metales, lo cual supuso el aumento relativo de los restantes compuestos en estudio.

5.2.4 Durabilidad mecánica

En lo que respecta a la durabilidad de los pellets, se utilizó el método descrito en la Norma UNE-CEN/TS 15210-1 EX, basado en ASABE S269.4.

Se toma una porción de ensayo de 500 ± 10 g de pellets, tamizados con anterioridad, se introducen en una caja giratoria (marca Mabrik) y se hace girar a una velocidad de 50 rpm durante 10 min. Después del proceso de centrifugado, se tamizan de nuevo los pellets y se pesan.

5.2.5 Poder calorífico

La determinación de PCS y PCI (Poder Calorífico Superior e Inferior) para los residuos analizados se realizó siguiendo la norma UNE 164001 EX, empleándose una bomba calorimétrica Parr 1351 ubicada en el Laboratorio de Termodinámica de la Escuela de Ingenierías Industriales de la UEx.

5.3 Análisis termogravimétrico y de emisiones

5.3.1 Equipo empleado

Para los análisis termogravimétricos y de espectrometría de masas, se utilizó un sistema acoplado de termogravimetría combinada con espectrometría de masas TG/MS (Figura 5).

Como equipo termogravimétrico, se empleó una termobalanza TA Instruments SDT Q600 (Figura 6A), mientras que el análisis de espectrometría de masas se desarrolló mediante un

espectrómetro Pfeiffer Tecnovac ThermoStar GDS 301 T3 (Figura 6B). Ambos equipos están conectados entre sí y la línea de conexión se mantiene a 200 °C, gracias a la acción de una manta calefactora, para evitar puntos de condensación.



Figura 5 - Sistema acoplado TG/MS.



A

B

Figura 6 - Termobalanza (A) y espectrómetro de masas (B).



Figura 7 - Muestras obtenidas tras molienda (A) y una vez introducidas en termobalanza (B).

5.3.2 Validación del método

Con objeto de verificar la precisión de los perfiles de pérdida de masa e intensidad iónica obtenidos con el sistema TG-MS (Statheropoulos *et al.*, 1998), se llevaron a cabo una serie de ensayos con oxalato cálcico para evaluar la diferencia de tiempo a la cual aparecen los máximos de las curvas DTG y de emisiones, y la correlación entre cantidad de oxalato cálcico monohidrato y la intensidad de señal obtenida por parte del espectrómetro de masas.

Para la determinación de la posición de los máximos, se ensayaron tres muestras de aproximadamente 25 mg de oxalato cálcico monohidrato, desarrollándose una pirólisis en N_2 bajo idénticas condiciones ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de flujo) y una velocidad de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Como se detallará posteriormente, la elección de estas condiciones de caudal y velocidad de calentamiento viene apoyada por un gran número de estudios similares que utilizaron estos mismos valores (Gani *et al.*, 2007; García Barneto *et al.*, 2009; Lv *et al.*, 2010; López-González *et al.*, 2013).

Además, esta elección es resultado de una optimización de estos parámetros llevada a cabo en este trabajo de investigación, con el fin de observar más claramente los máximos de emisión en todos los experimentos desarrollados.

Para comprobar la correlación entre cantidad de muestra e intensidad de señal, se realizaron 5 pesadas diferentes comprendidas entre los 10 y 25 mg de oxalato, sometiéndose las muestras a las mismas condiciones descritas anteriormente.

La pirólisis del oxalato de calcio monohidrato implica la pérdida de agua (como vapor) en una primera etapa y la liberación de monóxido y dióxido de carbono en las dos etapas posteriores en forma de gas, como se puede observar en las Ecuaciones 18, 19 y 20.

Paso 1	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \text{ (gas)}$	[18]
Paso 2	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \text{ (gas)}$	[19]
Paso 3	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \text{ (gas)}$	[20]

Todo ello se ve reflejado en un descenso pronunciado en la curva TG y en un incremento de la intensidad iónica para las señales de relación masa/carga de 18 (H_2O), 28 (CO) y 44 (CO_2).

Los perfiles de TG y MS comentados se recogen en la Figura 8. Se observa perfectamente cómo el primer descenso de TG (entre 100 y 200 °C) se relaciona con la aparición de la señal correspondiente al agua en el espectrómetro de masas, debido a la liberación de ésta por pérdida de humedad del compuesto.

Los otros dos descensos de TG (a alrededor de 500 y 800 °C) corresponden a la emisión de dióxido de carbono debido a la descomposición del oxalato cálcico.

Las temperaturas de calentamiento a las cuales se presentan los máximos de velocidad de pérdida de peso (DTG) y de emisiones de agua, monóxido y dióxido de carbono se presentan en la Tabla 1. Como se puede observar, el retardo entre una y otra señal es mínimo.

Los valores de temperatura máxima dados en la segunda etapa (correspondiente a la primera emisión de CO) son los que menor desviación ofrecen, si bien este tramo muestra un pico más definido y menos ancho (observar la Figura 8), por lo cual la determinación de la temperatura del máximo podría ser más precisa.

Por el contrario, el tercer paso de la pirólisis, también asociado a emisiones de dióxido de carbono, presenta un máximo de peor resolución y como resultado se tienen unos datos con mayor desviación.

Cabe destacar el bajo tiempo de retardo máximo de la señal del espectrómetro de masas (es decir, el tiempo que transcurre desde que se observa un cambio en la determinación termogravimétrica y se manifiesta un cambio en la señal espectrométrica). En estas condiciones, es de aproximadamente 14 segundos, lo cual pone de manifiesto la idoneidad de esta técnica a la hora de determinar de manera prácticamente simultánea las emisiones asociadas a procesos de combustión o pirólisis.

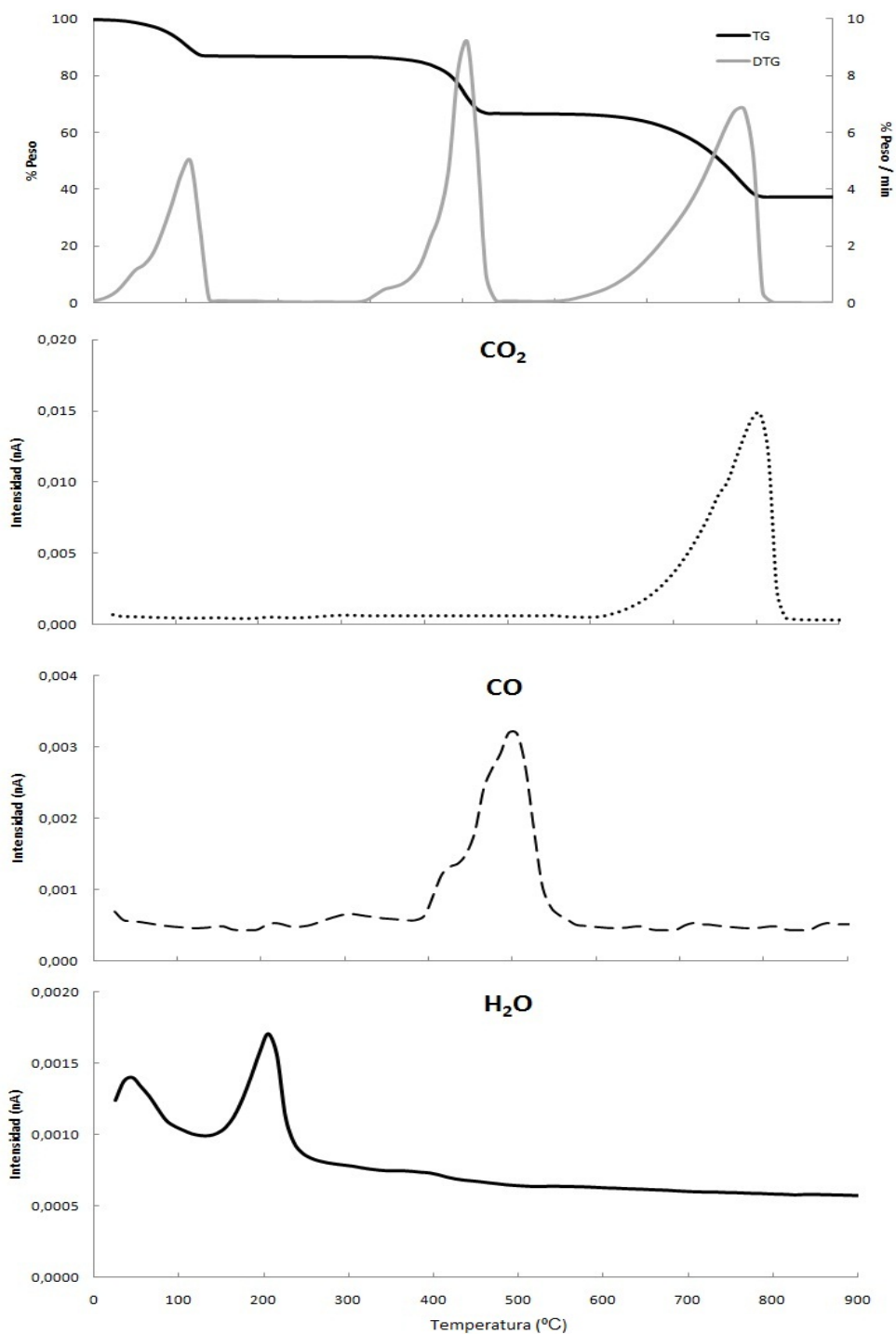


Figura 8 - TG y DTG en pirólisis de oxalato cálcico y emisiones asociadas al dióxido de carbono y agua.

Tabla 1 - Resumen de los datos de la evaluación del sistema TG-MS.

	Etapa 1 (H₂O)	Etapa 2 (CO)	Etapa 3 (CO₂)
Máximo DTG (°C)	202,35 ± 0,75	501,88 ± 0,05	799,58 ± 2,72
Máximo MS (°C)	206,93 ± 0,55	502,40 ± 0,12	803,23 ± 2,55
Retardo (min)	0,24 ± 0,05	0,05 ± 0,03	0,16 ± 0,05

Finalmente, en la Figura 9 se recoge el perfil de intensidad asociado al dióxido de carbono para diferentes ensayos, y en la Figura 10 la relación existente entre la señal de MS y la cantidad de oxalato tratada (igualmente, se representa la última emisión de CO_2).

Como puede observarse, hay una clara relación (con un coeficiente de correlación lineal próximo a 1) entre la señal de intensidad de corriente y el peso de la muestra de oxalato. Así, se aprecia un aumento del máximo de intensidad a medida que el peso de oxalato es mayor. Este hecho confirma la idoneidad de esta técnica para determinaciones cualitativas y comparaciones entre diferentes ensayos.

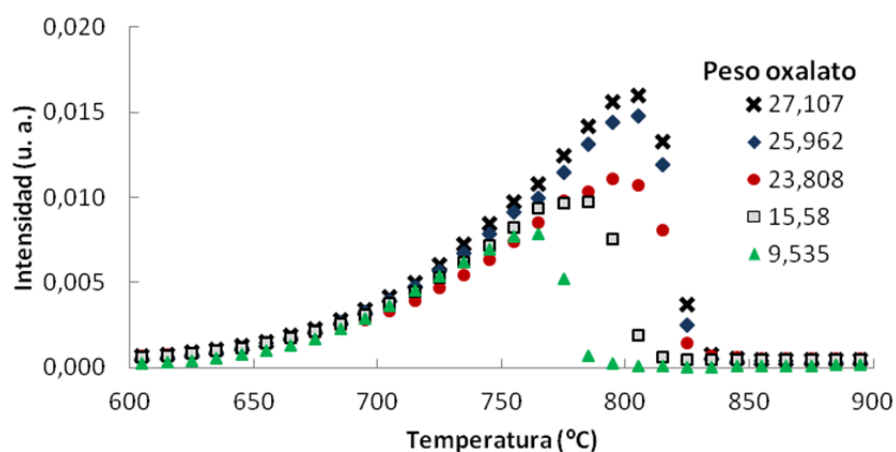


Figura 9 - Representación de la intensidad (relación $m/z = 44$) para distintos pesos (detalle del tercer paso de pirólisis del oxalato cálcico).

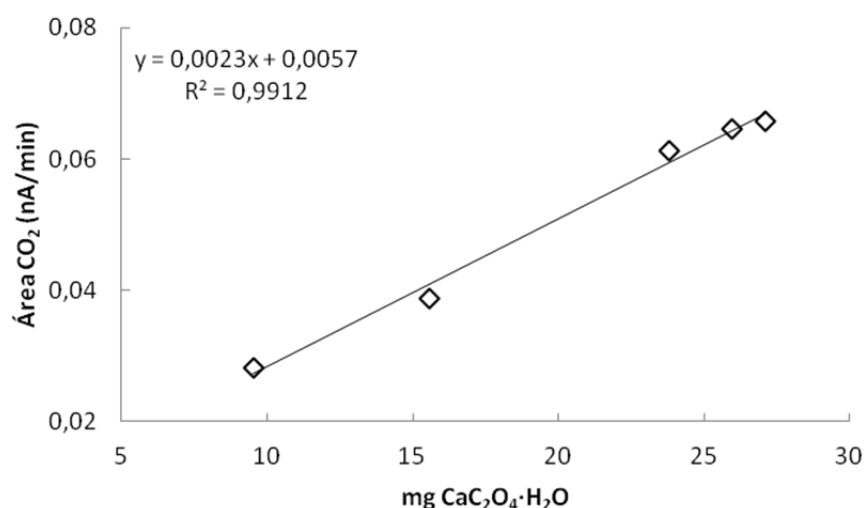


Figura 10 - Relación intensidad iónica - peso de la muestra para el tercer paso de pirólisis de oxalato cálcico.

5.3.3 Estudio TG/MS sobre las muestras

Para llevar a cabo las experiencias TG/MS, se pesaron aproximadamente 15 mg de muestra (añadidas al crisol de la termobalanza, como se aprecia en la Figura 7) para cada experimento, haciéndose cada análisis por triplicado.

Las temperaturas del horno fueron desde la ambiental (25 °C) hasta 900 °C, para asegurar que la descomposición térmica se completa, siendo el rango de 900-1000 °C un máximo de temperatura empleado por algunos autores (Yang *et al.*, 2006; García Barneto *et al.*, 2009; López-González *et al.*, 2013). Además, se utilizó una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹ (empleándose también 15, 25 y 30 °C min⁻¹ para la experiencia a diferentes ritmos de calentamiento), usándose como gas portador argón (en el caso de pirólisis) o aire (en el caso de combustión) con un flujo de 100 cm³ min⁻¹ (el cual también fue de 50 y 150 cm³ min⁻¹ para el experimento de optimización del caudal). Para la pirólisis se utilizó argón en lugar de nitrógeno por tratarse de un gas inerte que no interfiere en los resultados relativos al análisis de emisiones, en especial en el caso de los óxidos de nitrógeno.

En el análisis termogravimétrico, se registró la pérdida de peso (y su derivada) en función de la temperatura. En la espectrometría de masas, se determinó la intensidad de señal frente a la temperatura, para cada relación masa/carga. Además, se recogieron algunos parámetros tales como el valor máximo de la curva DTG (DTG_{max}) y su correspondiente temperatura (T_{peak}), el ancho de pico de la curva DTG (P_w) y el porcentaje en cenizas de la curva TG (Char_{db}).

En la espectrometría de masas, se llevó a cabo un barrido de relaciones masa/carga de los contaminantes emitidos durante la combustión y pirólisis de la biomasa en estudio para observar los compuestos más destacados, prestando especial atención a los compuestos asociados a los principales componentes del análisis elemental de la biomasa: carbono, nitrógeno, azufre y cloro.

Así, como se comentó en secciones anteriores, se priorizó la búsqueda de contaminantes típicamente emitidos en el aprovechamiento térmico de la biomasa, tanto inorgánicos (especialmente óxidos) como orgánicos (tanto alifáticos como aromáticos).

A partir de estos datos y búsquedas bibliográficas previas (Bridgwater *et al.*, 1995; Miranda, 2005; Verma *et al.*, 2012; López-González *et al.*, 2015), se seleccionaron los siguientes contaminantes:

Dióxido de carbono (CO₂): Es el principal producto de la combustión de biomasa, formado a partir del carbono contenido en el combustible.

Dióxido de nitrógeno (NO₂): Principalmente obtenido de la oxidación completa del nitrógeno del combustible tanto en la fase gaseosa como en la combustión del char.

Clorometano (CH_3Cl): El cloro contenido en el combustible puede emitirse como HCl, retenerse como sales (KCl o NaCl) por la reacción con potasio o sodio y finalmente se puede emitir formando parte de compuestos orgánicos clorados como el clorometano.

Dióxido de azufre (SO_2): Es el resultado principal de la oxidación del azufre del combustible, pudiéndose formar en menor proporción SO_3 . Una parte del azufre elemental también pasa a formar parte de las cenizas, formando sales.

Benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8): Principalmente, se obtienen en la combustión incompleta de la biomasa, siendo compuestos intermediarios en la conversión del carbono a dióxido de carbono y del hidrógeno a agua.

Para los compuestos en estudio, las relaciones masa/carga seleccionadas para esta investigación fueron aquellas que constituyen la línea base de sus respectivos espectros de masa, es decir, la relación masa/carga con mayor abundancia relativa, tal como se recoge en la Tabla 2. Sin embargo, en el caso del dióxido de nitrógeno, se procedió a seleccionar otra relación masa/carga diferente de la línea base, ya que esta última ($m/z=30$, en este caso), es una señal coincidente con muchos fragmentos moleculares obtenidos en espectrometría de masas, lo cual enmascararía los resultados referentes a este compuesto. Por ello, se procedió a seleccionar otra relación m/z más característica, tal y como hicieron otros autores (López-González *et al.*, 2015).

Tabla 2 - Compuestos analizados y relación masa / carga seleccionada.

Compuesto	Relación masa / carga
Dióxido de carbono (CO_2)	44
Dióxido de nitrógeno (NO_2)	46
Clorometano (CH_3Cl)	50
Dióxido de azufre (SO_2)	64
Benceno (C_6H_6)	78
Tolueno (C_7H_8)	91

Así, tales valores seleccionados fueron obtenidos de los espectros de masas de los compuestos en estudio, los cuales están representados en la Figura 11:

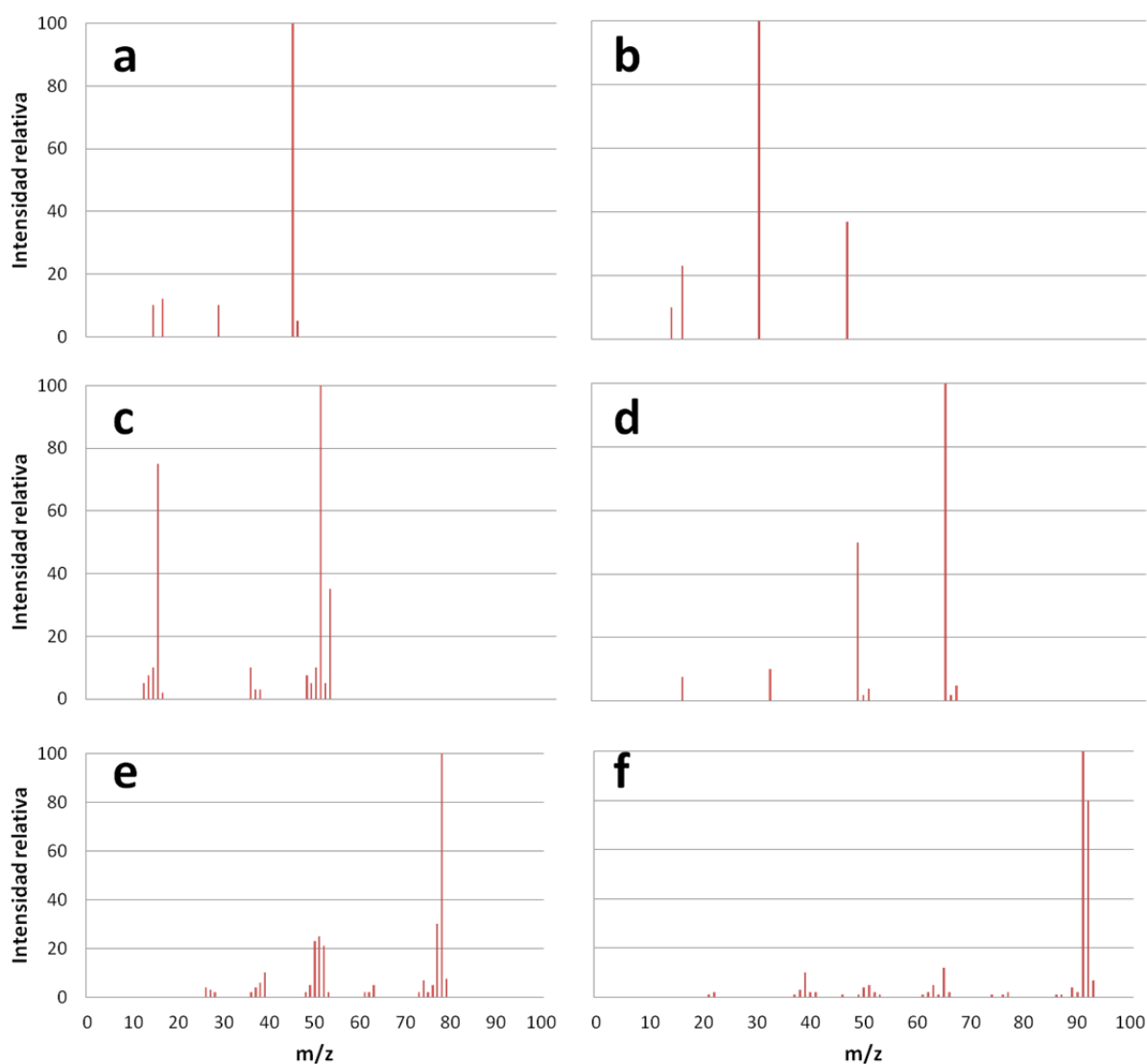


Figura 11 - Espectros de masa de a) CO₂ b) NO₂ c) CH₃Cl d) SO₂ e) benceno y f) tolueno.

5.4 Estudio cinético

Con el fin de valorar la influencia de ciertos tratamientos y su efecto en la descomposición térmica de biomasa (entre ellos, la variación de compuestos minerales que actúan como catalizadores en la descomposición térmica de la biomasa), se realizó un estudio cinético para observar las variaciones de la energía de activación durante diferentes etapas de la combustión o pirólisis de los residuos en estudio.

Así, para dicho estudio cinético, se determinó el factor pre-exponencial y la energía de activación a partir de las curvas termogravimétricas para varios rangos de temperatura, tal y como se llevó a cabo en un estudio realizado por otros autores (Huang *et al.*, 2011). Se asume que la descomposición térmica sigue una reacción de primer orden, de tal forma que representando la función $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ frente a $1/T$ (donde α es el ratio de conversión del material y T es la

temperatura expresada en Kelvin) se obtiene tanto el factor pre-exponencial como la energía de activación, tal y como dicta el método de Coats-Redfern.

El análisis cinético se llevó a cabo en el rango de temperatura donde tiene lugar la mayor parte de la pérdida de peso (225-515 °C), como se observó en las curvas TG. En función de las etapas de la pérdida de peso, se seleccionaron tres etapas: la primera, entre 225 y 325 °C, donde tuvo lugar el principal pico DTG; la segunda, entre 325 y 405 °C; y la tercera, que corresponde al segundo pico de DTG, entre 435 y 515 °C. Dentro de estos rangos de temperatura, se seleccionaron aquellos que ofrecieron un mejor ajuste de la función explicada anteriormente.

Una vez seleccionado el orden de reacción, se obtienen los parámetros cinéticos siguiendo el método de Coats-Redfern (Coats y Redfern, 1965), descrito por:

$$\ln\left(\frac{g(x)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) \left(-\frac{E}{RT}\right) \quad [21]$$

Donde R es la constante de los gases (expresada en J mol⁻¹ K⁻¹), E_a es la energía de activación (J mol⁻¹), β es la velocidad de calentamiento (K s⁻¹) y A es el factor pre-exponencial (s⁻¹). La representación gráfica de ln(g(x)/T²) frente a 1/T permite obtener tanto E_a como A.

Así, el estudio cinético se realizó por triplicado, y la aplicación de los modelos se llevó a cabo usando los valores medios.

Como se observa en el ejemplo representado en la Figura 12, la aplicación del modelo de Coats-Redfern para una reacción de primer orden permitió determinar parámetros cinéticos de la descomposición del orujillo, obteniéndose un gran ajuste para cada etapa estudiada, comprendidas entre los 250 y 500 °C, al igual que sucederá en los resultados que se comentarán en la siguiente sección (consultar los valores de ajuste de R para las tablas sobre datos cinéticos a lo largo de todo el trabajo de investigación).

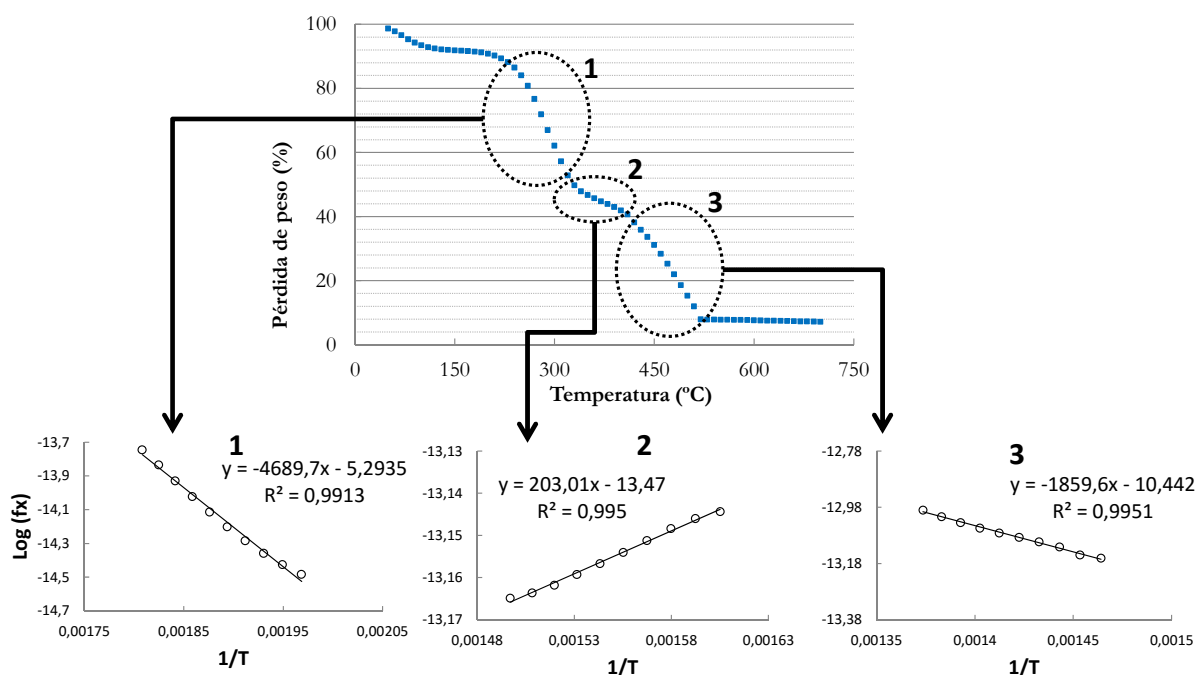


Figura 12 - Ajuste del modelo cinético empleado a las diferentes etapas de degradación térmica en biomasa (ejemplo: combustión de orujillo de aceituna).

5.5 Optimización de parámetros experimentales

Una vez establecidos los métodos analíticos que se emplearán tanto en la materia prima en estudio como una vez esté sometida a los tratamientos destinados a la reducción de contaminantes, se procede a comentar, como paso previo a los análisis previstos, la selección de dos parámetros importantes tanto para el análisis termogravimétrico como de espectrometría de masas. Concretamente, se realizaron varias pruebas para seleccionar el valor adecuado para el flujo de gas y la velocidad de calentamiento en los ensayos.

El objetivo perseguido es identificar qué valores del flujo de gas y ritmo de calentamiento permiten una mejor valoración del efecto de las diferentes técnicas de reducción de emisiones que se valoran en esta tesis.

5.5.1 Selección del flujo de gas

Para la selección del flujo de gas, las condiciones de combustión y pirólisis que se valoraron fueron las siguientes: flujo de aire o gas inerte (en este caso argón) de 50, 100 y 150 ml min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹, desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 900 °C. La determinación de emisiones inorgánicas y orgánicas se obtuvo considerando la identificación de diferentes relaciones masa/carga para la espectrometría de masas recogidas en la Tabla 2.

Las Figuras 13, 14, 15 y 16 muestran los resultados obtenidos para las curvas TG y MS en la combustión del orujillo de aceituna. Para el orujo de uva y rebollo, el comportamiento observado fue similar. En cuanto al perfil termogravimétrico (Figura 13), no se aprecian diferencias entre los distintos caudales empleados.

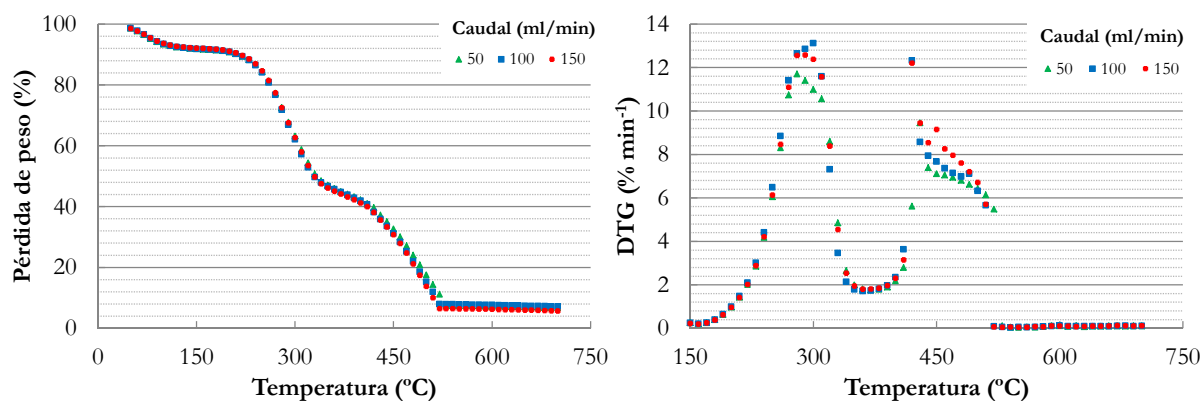


Figura 13 - Curva TG y DTG para los diferentes caudales aplicados en la combustión de orujillo de aceituna.

A la vista de los resultados obtenidos, puede deducirse una gran similitud en los datos cinéticos obtenidos para diferentes caudales (Tabla 3), atribuyéndose las pequeñas diferencias que se observan a la heterogeneidad de las muestras, no afectando por lo tanto las diferencias en el flujo a la descomposición térmica de la biomasa. Se corroboró que el caudal de gas empleado no afecta a la pérdida de masa.

Tabla 3 - Resultados cinéticos para diferentes caudales en la combustión de orujillo de aceituna.

Caudal (ml/min)	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
50	230-270	36,58	30496126	$y = -4401,4x - 5,8477$	0,9850
	300-340	26,07	173621938	$y = -3136,8x - 7,9257$	0,9722
	410-450	14,56	1290288125	$y = -1751,8x - 10,514$	0,9715
100	230-270	37,66	23836259	$y = -4531,4x - 5,5722$	0,9864
	300-340	24,14	227513684	$y = -2905x - 8,2728$	0,9419
	410-450	17,59	887304329	$y = -2116,6x - 9,9504$	0,9981
150	230-270	37,98	23794746	$y = -4570,8x - 5,5618$	0,9854
	300-340	26,58	158150406	$y = -3199,1x - 7,8127$	0,9673
	410-455	12,19	1586466758	$y = -1467,1x - 10,898$	0,9300

En el caso de las emisiones inorgánicas (Figuras 14 y 15), se observó una reducción de las emisiones a mayor caudal, como consecuencia de la mayor dilución de los contaminantes por parte del gas portador.

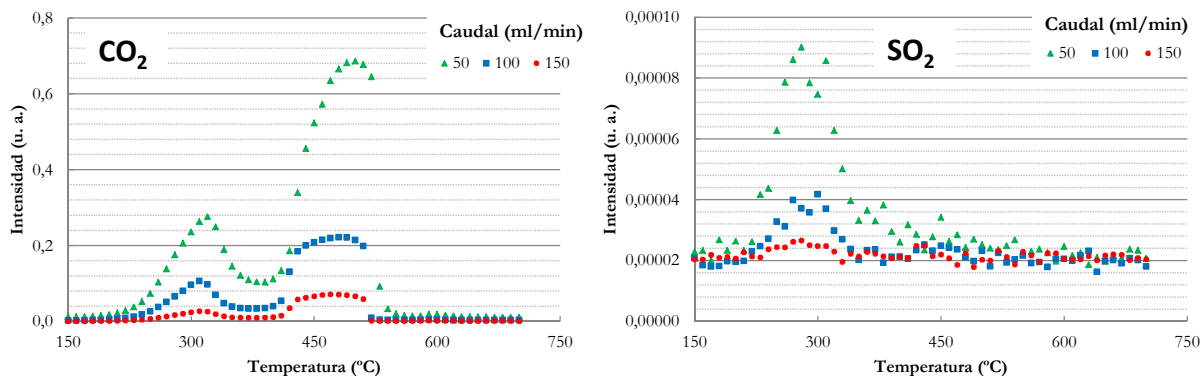


Figura 14 - Emisión de CO₂ y SO₂ para los diferentes caudales aplicados en la combustión de orujillo de aceituna.

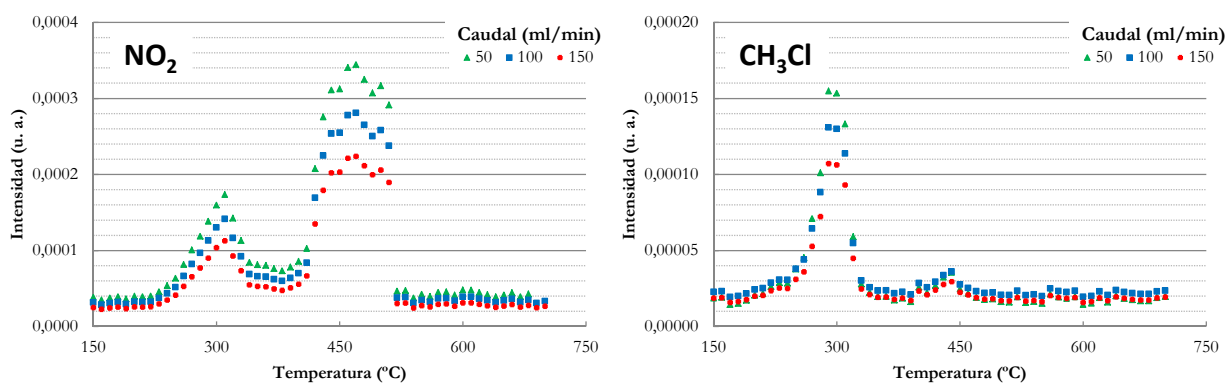


Figura 15 - Emisión de NO₂ y CH₃Cl para los diferentes caudales aplicados en la combustión de orujillo de aceituna.

Para las emisiones orgánicas en combustión (Figura 16), se vuelve a repetir el comportamiento observado en las emisiones inorgánicas, incluso desapareciendo dichas emisiones para el caudal de 150 ml/min.

Con respecto a la pirólisis del orujillo de aceituna, los resultados se recogen en las Figuras 17, 18, 19 y 20. En este caso, para las curvas termogravimétricas (Figura 17) y datos cinéticos (Tabla 4), no se aprecia apenas ninguna diferencia para los diferentes caudales.

En consistencia con el carácter inerte del argón, su mayor aporte sólo podría afectar en el sentido de diluir los productos secundarios de la pirólisis, algunos de los cuales tienen carácter oxidante; los resultados no parecen mostrar que este efecto sea importante.

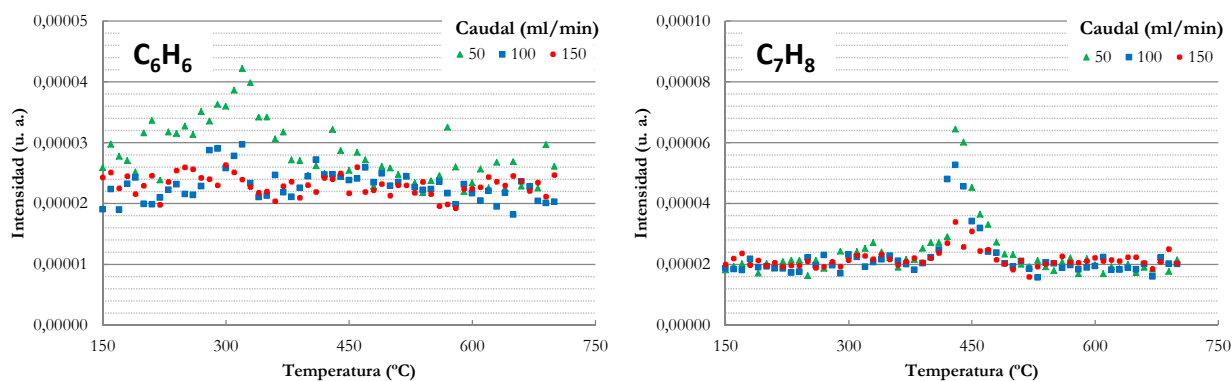


Figura 16 - Emisión de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para los diferentes caudales aplicados en la combustión de orujillo de aceituna.

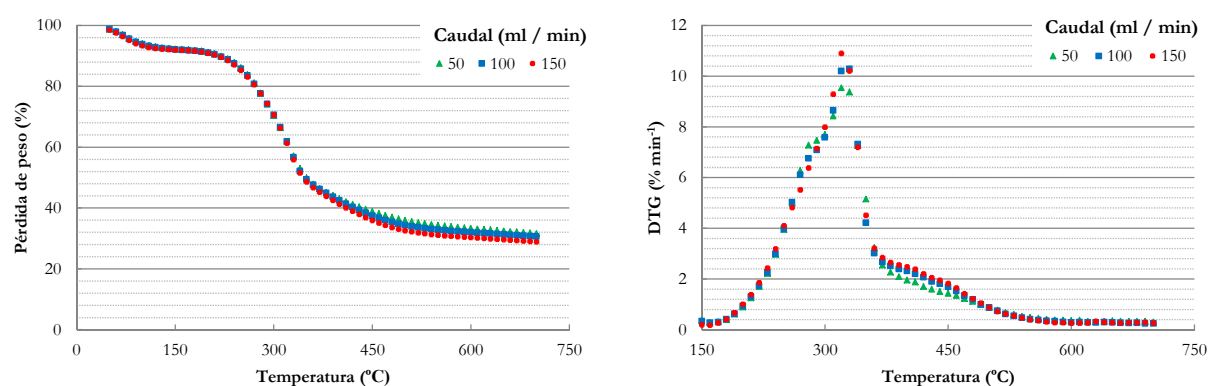


Figura 17 - Curvas TG y DTG para los diferentes caudales aplicados en la pirólisis de orujillo de aceituna.

Tabla 4 - Resultados cinéticos para diferentes caudales en la pirólisis de orujillo de aceituna.

Caudal (ml/min)	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s^{-1})	Ecuación	R ²
50	280-320	41,33	10058332	$y = -4974x - 4,6162$	0,9997
	340-380	16,91	103154	$y = -2035,4x - 9,355$	0,9298
	420-470	7,00	1231542326	$y = -842,86x - 11,199$	0,9994
100	280-320	40,56	11876762	$y = -4880,3x - 4,8014$	0,9983
	340-380	14,44	653729757	$y = -1737,1x - 9,8425$	0,9435
	420-470	10,64	993571188	$y = -1280,6x - 10,566$	0,9997
150	280-320	42,35	8819907	$y = -5096,4x - 4,4605$	0,9968
	340-380	15,06	618108117	$y = -1812,1x - 9,7442$	0,9508
	420-470	11,89	900986476	$y = -1431,2x - 10,357$	0,9995

Así, de nuevo, la curva DTG muestra un ligero aumento de los máximos para los caudales más elevados, mientras que los datos cinéticos no arrojaron claras diferencias entre los caudales empleados.

Por su parte, los niveles de contaminantes inorgánicos (Figuras 18 y 19) se vieron reducidos con los mayores caudales, debido al efecto de dilución del mayor flujo de gas portador.

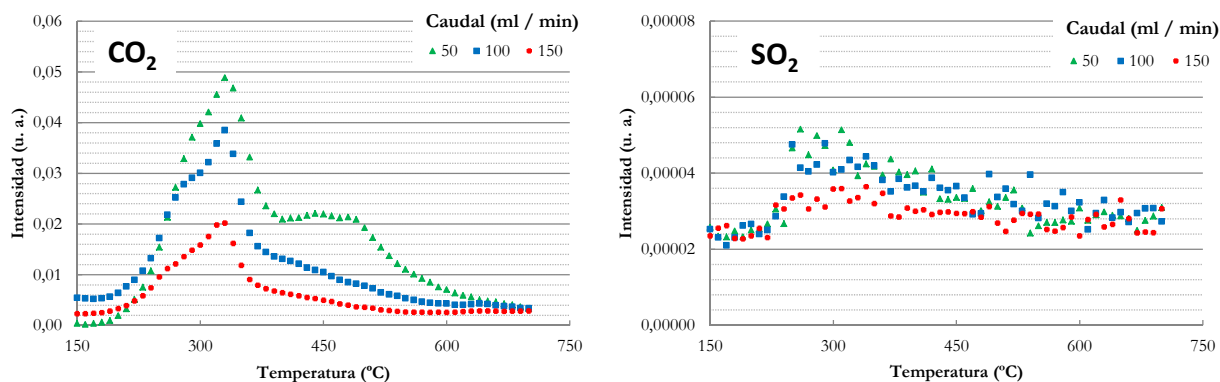


Figura 18 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para los diferentes caudales aplicados en la pirólisis de orujillo de aceituna.

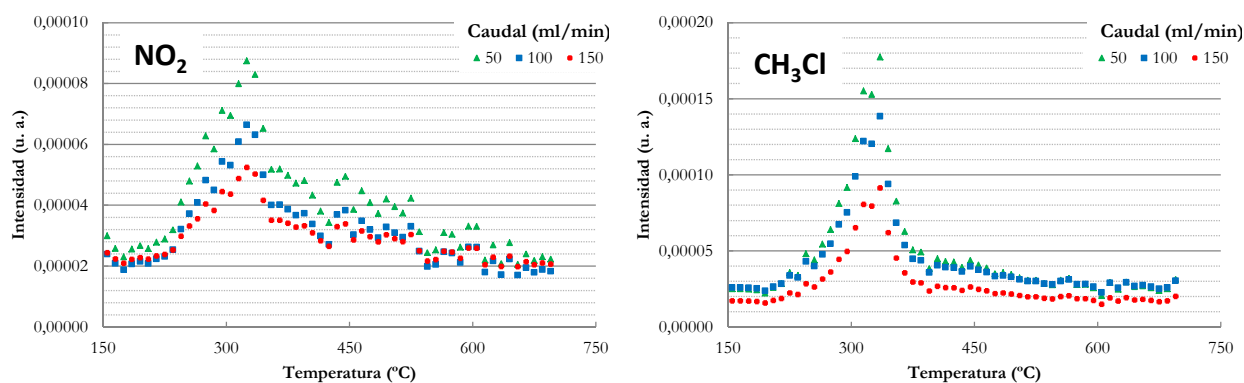


Figura 19 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para los diferentes caudales aplicados en la pirólisis de orujillo de aceituna.

Finalmente, en el caso de las emisiones orgánicas emitidas durante la pirólisis de orujillo de aceituna a diferentes caudales (Figura 20), cabe destacar su reducción, al igual que en la combustión, si bien la emisión de tolueno no se redujo completamente, posiblemente debido a la mayor concentración de emisiones para la pirólisis por no darse una combustión completa que degrade los compuestos orgánicos en mayor medida.

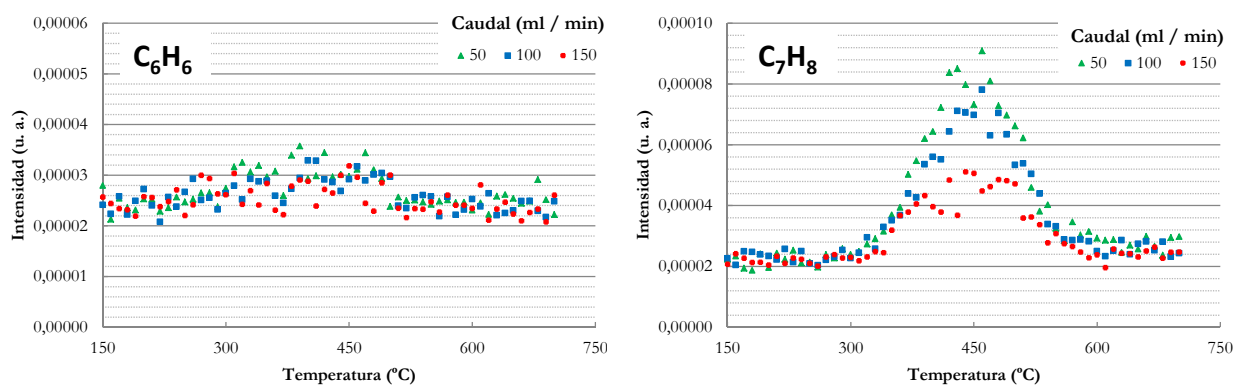


Figura 20 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para los diferentes caudales aplicados en la pirólisis de orujillo de aceituna.

A la vista de los resultados obtenidos, se seleccionó un caudal intermedio (100 ml/min), ya que es un valor que permite en todos los casos valorar de forma cuantitativa la presencia en los gases de los compuestos valorados y que, además, se recoge como valor más habitual, para este tipo de análisis, en la bibliografía consultada (Yang *et al.*, 2006; Naruse *et al.*, 2007; Lv *et al.*, 2010; Mohanty *et al.*, 2013).

5.5.2 Selección de la velocidad de calentamiento

Para la selección del ritmo de calentamiento se empleó un flujo de aire o gas inerte (en este caso argón) de 100 ml min^{-1} y diferentes velocidades de calentamiento de 15, 20, 25 y 30 $^{\circ}C/min$, desde la temperatura ambiente hasta los 900 $^{\circ}C$. La determinación de emisiones inorgánicas y orgánicas se obtuvo gracias a la selección de diferentes relaciones masa/carga para la espectrometría de masas (Tabla 2).

A modo de resumen (ya que estos mismos resultados servirán como discusión sobre el efecto de la velocidad de calentamiento en el comportamiento térmico de biomasa, en la sección de resultados y discusión), se muestran las emisiones de compuestos inorgánicos, concretamente dióxidos de carbono y azufre, para la combustión de orujillo de aceituna (Figura 21).

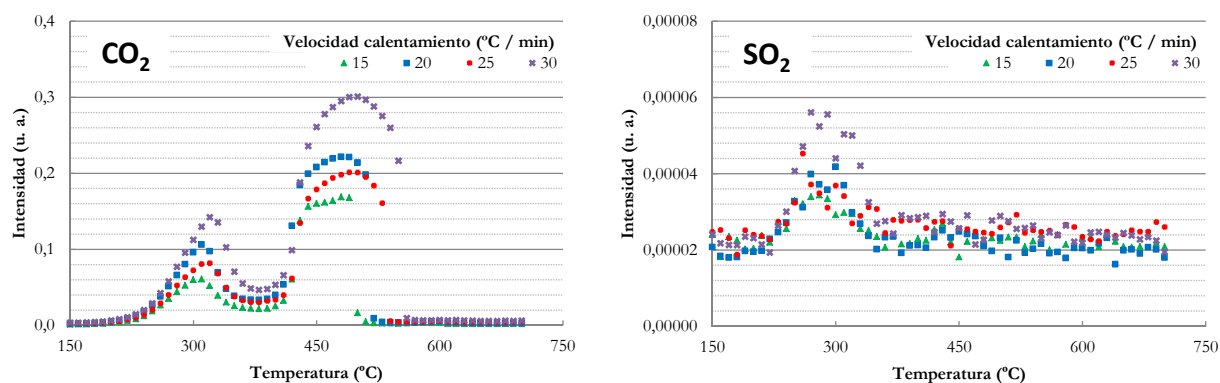


Figura 21 - Selección de la velocidad de calentamiento dependiendo de las emisiones asociadas (en este caso, a la combustión de orujillo de aceituna para dióxidos de carbono y azufre).

Se seleccionó una velocidad de calentamiento intermedia (20 °C/min) con el fin de observar con mayor claridad las emisiones (en especial las orgánicas) y el efecto sobre las mismas tras el uso de tratamientos, ya que para el caso de 15 °C/min las emisiones fueron menores. Este valor fue, por otra parte, extensamente utilizado en trabajos similares que fueron encontrados en bibliografía (Gani *et al.*, 2007; García Barneto *et al.*, 2009; Lv *et al.*, 2010; López-González *et al.*, 2013).

5.6 Experimentos para la reducción de emisiones

5.6.1 Estudio del efecto de la velocidad de calentamiento

Para valorar el efecto de la velocidad de calentamiento sobre el comportamiento térmico de la biomasa (las materias primas de partida), se realizaron estudios TG/MS para diferentes velocidades de calentamiento.

De esta forma, se seleccionó un flujo de aire sintético o gas inerte (en este caso argón) de 100 ml min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 15, 20, 25 y 30 °C min⁻¹, desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta los 900 °C. La determinación de emisiones inorgánicas y orgánicas se obtuvo gracias a la selección de diferentes relaciones masa/carga para la espectrometría de masas (Tabla 2).

5.6.2 Estudio del efecto de dilución

Como ha sido indicado previamente, en este trabajo se empleó como materia prima de partida pellets de orujillo de aceituna, uva y residuos de rebollo (*Quercus pirenaica*). Todos los materiales fueron suministrados por proveedores locales.

Una vez valorados los diferentes materiales de partida por separado, especialmente desde el punto de vista de las emisiones asociadas al aprovechamiento térmico de biomasa, se planteó la posibilidad de disminuir la emisión de los residuos con peores resultados en este aspecto mediante su mezcla o dilución con el residuo menos contaminante.

De esta forma, se valoró la fabricación de pellets de mezclas orujillo de aceituna y orujo de uva (los materiales que en principio presentaron mayores emisiones de contaminantes) con rebollo (el residuo que tuvo menores emisiones). Se empleó un pelletizador GR150E2 para la elaboración de los mismos.

Así, los pellets obtenidos (Miranda *et al.*, 2009) tuvieron composiciones de 100, 75, 50, 25 y 0 % en peso de orujillo de aceituna y uva (siendo el restante la composición de rebollo). En consecuencia, en el apartado de resultados las muestras se denominaron de la siguiente forma: Para orujillo de aceituna, Ace 100, Ace 75, Ace 50, Ace 25, Ace 0, indicando cada número el porcentaje de aceituna (y, consecuentemente, la muestra Ace 0 es rebollo puro); para orujo de uva, Uva 100, Uva 75, Uva 50, Uva 25, Uva 0, indicando igualmente el porcentaje de uva y siendo Uva 0 la muestra de rebollo puro.

Tanto la recolección de los residuos como el muestreo se llevaron a cabo según las directrices indicadas en las especificaciones técnicas CEN/TS 14778-1 y CEN/TS 14778-2 (2005), respectivamente.

Una vez elaborados los pellets de las diferentes muestras, se evaluó su comportamiento térmico y emisiones en combustión y pirólisis, pesando 15 mg de muestra aproximadamente y haciendo el ensayo por triplicado (se representan los valores medios). Se empleó un flujo de aire sintético o gas inerte (argón) de 100 ml min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹, registrándose datos termogravimétricos de 25 a 900 °C. Las relaciones masa/carga seleccionadas para la determinación espectrométrica de emisiones inorgánicas y orgánicas fueron las recogidas en la Tabla 2.

5.6.3 Efecto del lavado de las muestras (contenido mineral)

Con el fin de valorar el efecto del contenido mineral de los residuos puros en estudio (prestando especial atención a las emisiones y perfiles termogravimétricos), además de determinar el contenido mineral de las muestras, se procedió al uso de diferentes pre-tratamientos para reducir la proporción de los principales componentes minerales. Así, se incluyó un lavado en agua durante un prolongado periodo de tiempo y otro lavado alternativo y más corto complementado con el uso de ultrasonidos para cada uno de los residuos puros estudiados en este trabajo.

Para la aplicación de los diferentes tipos de lavado, los pellets de rebollo, orujillo de aceituna y orujo de uva se molieron siguiendo el procedimiento ya explicado con anterioridad.

Así, según la forma de lavado, se prepararon tres muestras diferentes: Control, sin pretratamiento de lavado; lavado, lavando 200 g de muestra con 1 l de agua destilada durante 3 horas; y ultrasonidos (US), lavando 200 g de muestra con 1 l de agua destilada y aplicando ultrasonidos con un equipo Fisher Bioblock Scientific (Figura 22), con una frecuencia de 130 kHz, durante 30 minutos. Tras cada tratamiento, se filtraron las muestras y se secaron en horno (a 100 °C) 48 horas.



Figura 22 - Equipo de ultrasonidos empleado en la experiencia.

Cada muestra fue sometida a combustión y pirólisis, pesándose 15 mg aproximadamente y haciendo el ensayo por triplicado (se representan los valores medios). Se empleó un flujo de aire sintético o gas inerte (argón) de 100 ml min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹, registrándose datos termogravimétricos de 25 a 900 °C. Las relaciones masa/carga seleccionadas para la determinación espectrométrica de emisiones inorgánicas y orgánicas fueron las recogidas en la Tabla 2.

5.6.4 Estudio de introducción de filtro

Otro de los estudios de este trabajo fue el efecto del empleo de filtros de carbón activo en la reducción de contaminantes generados durante la degradación térmica de los recursos biomásicos seleccionados, así como los cambios ocurridos en el filtro tras el paso de los gases emitidos, lo cual dará una estimación de la efectividad de los filtros en estudio.

5.6.4.1 Caracterización del filtro de carbón activo

Para el estudio del filtro de carbón activo, tanto previo al uso como tras los ensayos, se emplearon técnicas de caracterización textural (adsorción física de N_2 a 77 K) así como técnicas de caracterización química. (determinación del punto de carga cero y espectroscopía infrarroja, FT-IR). A continuación se describen dichas técnicas, así como los modelos empleados para determinar, en su caso, parámetros característicos.

5.6.4.1.1 Adsorción de Nitrógeno a 77 K

Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K se han determinado en un equipo semiautomático AUTOSORB-1 (Quantachrome) dotado de dos estaciones para desgasificación y análisis de muestras. Antes del análisis, la muestra a analizar se desgasificó a 300 °C durante 12 h. La masa inicial empleada fue aproximadamente de 1 g.

Los datos experimentales de volumen de N_2 adsorbido, V (cm^3/g), para cada presión relativa, P/P_0 , fueron analizados empleando: el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) para el cálculo de la superficie específica B.E.T. (S_{BET} , en m^2/g) (Brunauer *et al.*, 1940); método de Dubinin-Radushkevich (D) para el volumen de microporos (V_{mi}) (Dubinin *et al.*, 1975); procedimiento de Gregg y Sing para la estimación del volumen de mesoporos (V_{me} , expresado en cm^3/g); y método α_s de Sing (Gregg y Sing, 1982), para el cálculo de la superficie externa (S_{EXT} , en m^2/g), empleando en este último caso como material de referencia no poroso el propuesto por Rodríguez-Reinoso y col. preparado a partir de hueso de aceituna (Rodríguez-Reinoso *et al.*, 1987). El valor de la superficie interna (S_{INT}) se determinó como la diferencia entre el valor de S_{BET} y S_{EXT} .

5.6.4.1.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de absorción FT-IR de los carbones activados se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer 1720 que opera en el intervalo de número de onda comprendido entre 450 y 4000 cm^{-1} .

Previo al análisis, se prepararon pastillas empleando KBr como agente dispersante y aglomerante. Para ello se mezclaba la muestra a analizar (previo secado a 110 °C durante 12 h) con KBr, y se obtenía una mezcla con una masa total de 250 mg, y una relación muestra:KBr de 1:450. La mezcla era prensada en una prensa hidráulica (Perkin-Elmer), donde se aplicaba una carga de 10 t cm^{-2} durante 10 min. En cada análisis se efectuaron 40 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} . Del espectro de la muestra, se sustrajo el correspondiente al blanco (pastilla preparada de la misma manera descrita anteriormente pero que contenía sólo KBr).

5.6.4.1.3 Determinación del punto de carga cero

Para llevar a cabo la determinación del punto de carga cero (pzc) se emplea el método propuesto por Carrot *et al.* (2001). Se opera del siguiente modo: se pesan aproximadamente 0,3 g de cada uno de los carbones activados a los cuáles se les añade 5 ml de disolución de NaNO_3 , 0,1 M. Las suspensiones se introducen en un baño termostático con agitación durante 48 horas a temperatura constante de 25°C. Posteriormente son filtradas con papel Whatman #1 y se mide el pH de cada una de las disoluciones con un microelectrodo CRISON.

5.6.4.2 Efecto de la utilización de filtro de carbón activo sobre los contaminantes emitidos en biomasa

Para tal fin, pellets de orujillo de aceituna, orujo de uva y rebollo puros fueron molidos como se comentó en apartados anteriores, para después someterse a pirólisis y combustión. Así, se realizaron dos ensayos: uno de ellos analizando los contaminantes emitidos directamente del horno termogravimétrico (muestras control) y otro incluyendo entre el horno y el espectrofotómetro un filtro de carbón activo comercial microporoso (muestras filtro), tal como se puede observar en la Figura 23.

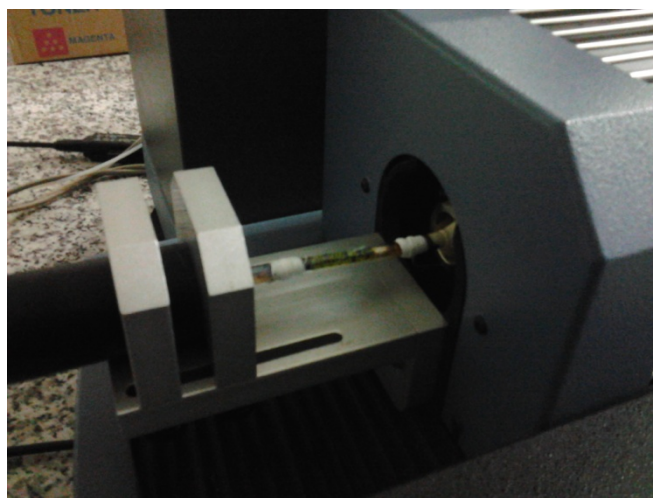


Figura 23 - Acoplamiento del filtro de carbón activo.

Para esta experiencia, se pesaron 15 mg de cada muestra por triplicado (mostrándose los resultados medios). En el caso de las muestras cuyas emisiones se trataron con filtro, se llevó a cabo la pirólisis hasta diez veces con el fin de valorar la vida útil de los filtros de carbón activo. Los filtros de carbón activo seleccionados fueron de las marcas comerciales LOT y SUPELCO, los cuales están destinados a la captación de contaminantes químicos ambientales en evaluaciones higiénicas industriales.

Las condiciones de combustión y pirólisis fueron las siguientes: un flujo de aire o gas inerte (en este caso argón) de 100 ml min^{-1} y un ritmo de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, desde la temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) hasta los $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

La determinación de emisiones inorgánicas y orgánicas se obtuvo gracias a la selección de diferentes relaciones masa/carga para la espectrometría de masas (Tabla 2).

5.7 Valoración de parámetros experimentales que permitan optimizar la reducción de emisiones en el aprovechamiento energético de biomasa

Con el objeto de valorar la idoneidad de los tratamientos explicados anteriormente, en lo que respecta a la reducción de las emisiones en el aprovechamiento energético de la biomasa, se procedió a un breve resumen de los resultados obtenidos, considerando la efectividad de los tratamientos y las posibles ventajas e inconvenientes de los mismos.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Análisis de la influencia de la velocidad de calentamiento

Se llevó a cabo un estudio de la descomposición térmica de la biomasa a diferentes velocidades de calentamiento, tanto para optimizar este parámetro para el resto de los experimentos realizados en esta tesis doctoral, como para valorar el efecto del mismo sobre las emisiones durante la combustión y pirólisis de los residuos biomásicos seleccionados.

Debido a la gran similitud en los resultados obtenidos para todos los residuos estudiados en esta investigación, a continuación se recogen únicamente los resultados referentes al orujillo de aceituna, siendo todos los comentarios incluidos al respecto aplicables a los casos del orujo de uva y rebollo.

Termogravimetría (combustión)

De este modo, como puede observarse en la Figura 24 para la combustión de orujillo de aceituna, a medida que la velocidad de calentamiento aumenta, la pérdida de peso tiene lugar a mayor temperatura, debido a la mayor dificultad en la transferencia de calor para el caso de los calentamientos más rápidos.

Es decir, la descomposición térmica es más efectiva al emplear velocidades de calentamiento más lentas, como consecuencia de la mejor transferencia de calor asociada. De hecho, como algunos autores han puntualizado, la velocidad de calentamiento de los experimentos termogravimétricos influye en las características de las curvas termogravimétricas obtenidas (Branca *et al.*, 2005; Mehrabian *et al.*, 2012).

Así, en las curvas DTG se pudo observar un aumento de los máximos a la vez que se incrementó la velocidad de calentamiento, siendo este aumento relativamente escalonado y proporcional (Figura 24), como puntualizaron otros autores (Biagini *et al.*, 2008).

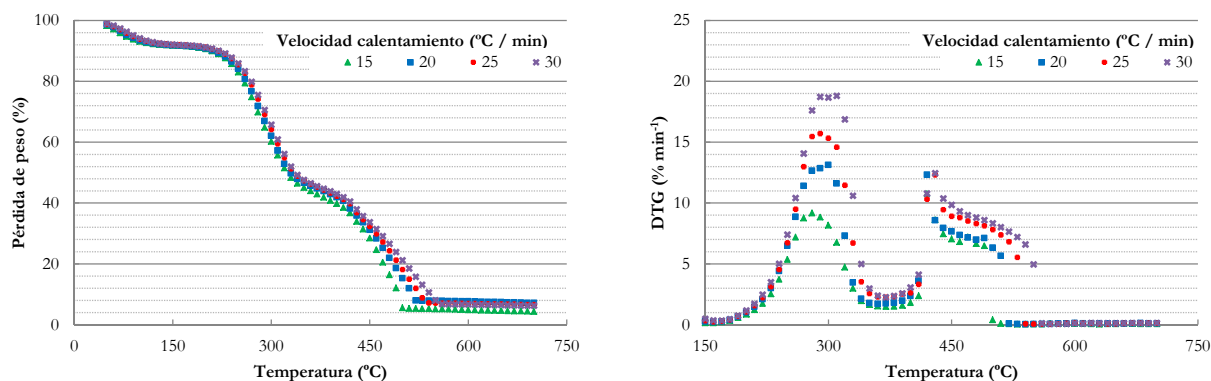


Figura 24 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (combustión).

Sin embargo, el aumento de la temperatura pico no fue tan proporcional, como puede observarse en la Tabla 5. Los anchos de pico, por su parte, fueron similares para las diferentes velocidades de calentamiento.

En este caso, el rendimiento en ceniza fue similar para los distintos ritmos de calentamiento, lo cual no está en concordancia con algunos estudios donde se manifiesta un menor rendimiento en cenizas a mayor velocidad de calentamiento, posiblemente debido a que la diferencia entre los diferentes ritmos de calentamiento utilizados en esta experiencia es muy reducida para observar un efecto significativo en este aspecto (Suuberg *et al.*, 1996; Zanzi *et al.*, 2002).

Tabla 5 - Resumen TG/DTG para la combustión de orujillo de aceituna a diferentes velocidades de calentamiento.

Velocidad (°C/min)	15	20	25	30
DTG _{max} (%/s)	9,82	13,12	15,71	18,66
T _{peak} (°C)	281	296	295	304
PW (°C)	79	80	79	78
Char _{db} (%)	6,23	6,22	6,56	6,23

En cuanto a la cinética del proceso (Tabla 6), cabe destacar que, a medida que se incrementó la velocidad de calentamiento, la energía de activación se redujo considerablemente, poniéndose de manifiesto que la transmisión de calor dentro de la partícula de biomasa juega un papel muy importante al respecto, y la variación en el ritmo de calentamiento afecta por lo tanto a los parámetros cinéticos (Gronli *et al.*, 1999; Mehrabian *et al.*, 2012).

Como se ha mencionado anteriormente, el transporte de calor es un factor limitante a la hora de aplicar altas velocidades de calentamiento que podrían conllevar un cambio en la cinética de la pirólisis de biomasa (Narayan y Antal, 1996; Gronli *et al.*, 1999). Así, los parámetros cinéticos

derivados de un calentamiento rápido apuntan a una reacción más lenta. Las razones para este cambio en la cinética no están claras aún, apuntándose varias teorías al respecto (Brown *et al.*, 2001). Así, se han encontrado cambios en la energía de activación hacia valores más bajos cuando se aumenta la velocidad de calentamiento, apuntando a variaciones de pureza de la muestra, a una difusión interparticular, limitaciones relacionadas con la evaporación o al papel del transporte de calor a altas velocidades de calentamiento (Gronli *et al.*, 1999). Así, la velocidad de calentamiento afecta a las características fluidodinámicas y de transporte de calor del proceso.

Tabla 6 - Resultados cinéticos de las diferentes velocidades de calentamiento en la combustión de orujillo de aceituna.

Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
15	230-270	41,11	11562411	$y = -4947,5x - 4,7609$	0,9898
	300-340	22,28	306871641	$y = -2680,9x - 8,6523$	0,9531
	410-450	19,15	738915906	$y = -2304,6x - 9,6823$	0,9748
20	230-270	37,66	23836258	$y = -4531,4x - 5,5722$	0,9864
	300-340	24,14	227513684	$y = -2905x - 8,2728$	0,9419
	410-450	17,59	887304329	$y = -2116,6x - 9,9504$	0,9981
25	230-270	35,17	43882564,7	$y = -4232,7x - 6,2507$	0,9796
	300-340	27,49	140296818	$y = -3307,8x - 7,6595$	0,9695
	410-455	16,27	1073737185	$y = -1958x - 10,219$	0,9716
30	230-270	32,32	80008431	$y = -3889,4x - 6,9359$	0,9783
	300-340	30,80	83321210	$y = -3705,9x - 7,0248$	0,9778
	410-450	14,02	1407921130	$y = -1686,9x - 10,639$	0,9764

Emisiones asociadas (combustión)

Por otra parte, las emisiones de compuestos inorgánicos (Figuras 25 y 26) se incrementaron con el aumento de la velocidad de calentamiento. Esto es posiblemente debido a que una mayor velocidad de calentamiento da lugar a una reacción menos completa entre los compuestos emitidos y el oxígeno (Branca *et al.*, 2005; Mehrabian *et al.*, 2012).

Así, las emisiones de dióxido de carbono se correlacionaron con las curvas DTG ya explicadas (con dos máximos a aproximadamente 300 y 450 °C) y el dióxido de azufre mostró un único pico, coincidiendo con el primer máximo DTG, a aproximadamente 300 °C (Figura 25).

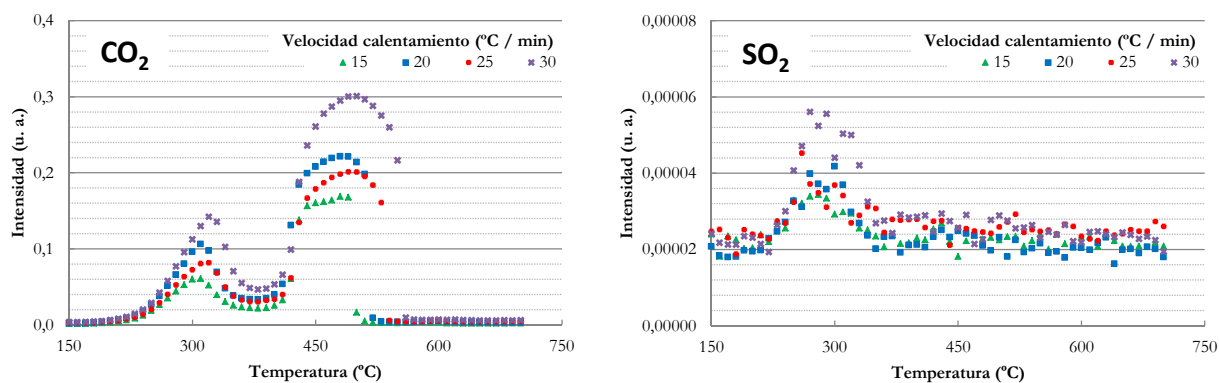


Figura 25 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (combustión).

En lo que respecta al dióxido de nitrógeno, presentó un perfil similar al ya observado para el dióxido de carbono, si bien sus anchos de pico fueron menores y por lo tanto el perfil de emisiones tuvo mayor resolución. Para el clorometano, se observaron también dos picos de emisión, aunque el segundo (próximo a los 450 °C) es apenas distinguible del ruido de fondo proporcionado por el equipo, por lo que el perfil de emisiones es similar al observado para el dióxido de azufre, situándose nuevamente su principal máximo de emisión a aproximadamente 300 °C (Figura 26).

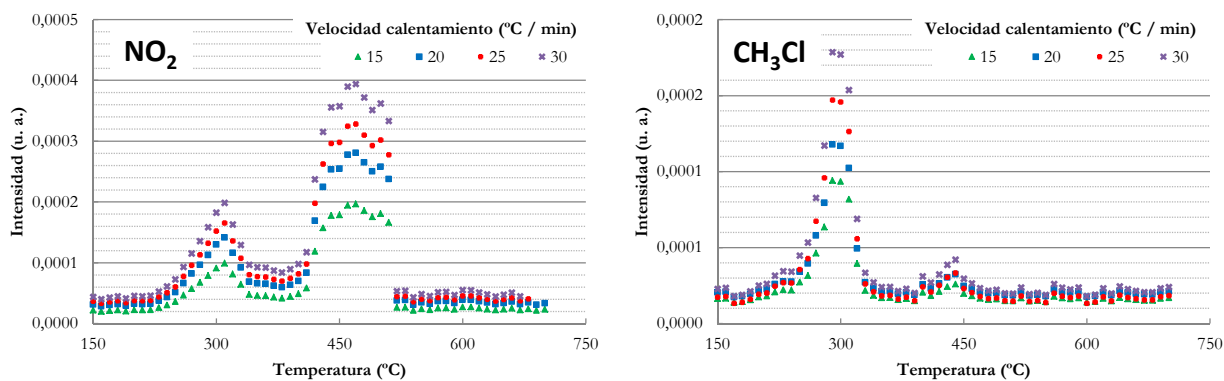


Figura 26 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (combustión).

Al igual que con las emisiones inorgánicas, las emisiones orgánicas ofrecieron resultados similares (Figura 27), con máximos de emisiones superiores para las velocidades de calentamiento de 25 y 30 °C/min. Este hecho está relacionado con el diferente ritmo de transferencia de calor en las partículas del combustible.

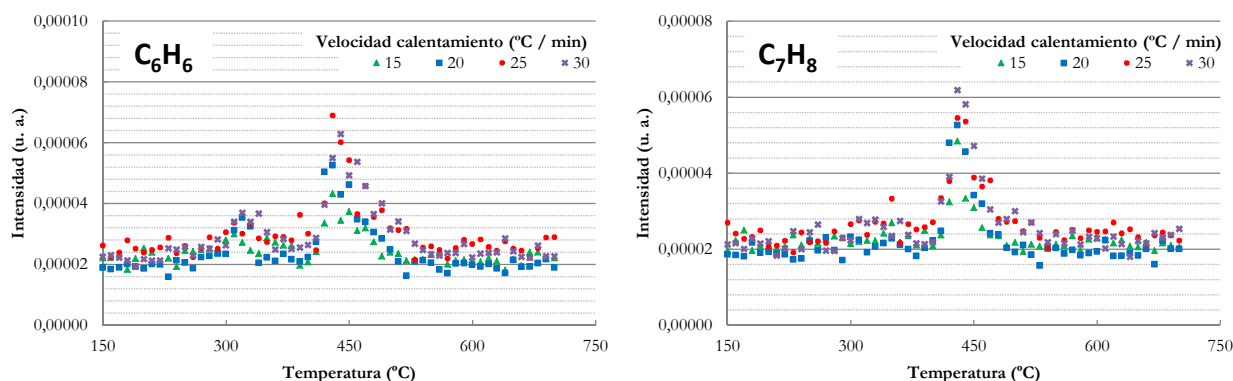


Figura 27 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para orujillo de aceituna a diferentes velocidades de calentamiento (combustión).

Termogravimetría (pirólisis)

En la pirólisis de orujillo de aceituna a diferentes ritmos de calentamiento, se pudo apreciar un comportamiento similar al ya comentado para la combustión. De hecho, los máximos DTG (situados ligeramente por encima de los 300 °C) se retrasaron ligeramente a medida que la velocidad de calentamiento aumentó, tal como se observa en la Figura 28 (Biagini *et al.*, 2008).

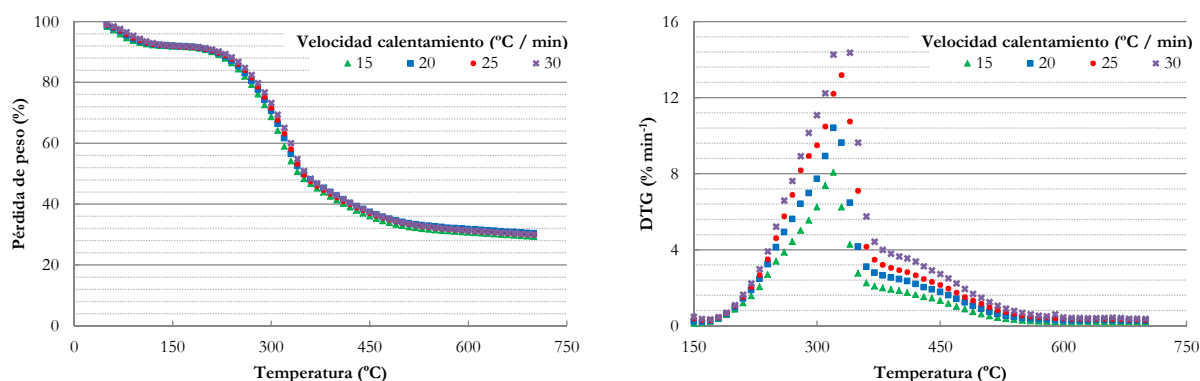


Figura 28 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (pirólisis).

En el resumen relativo al análisis termogravimétrico (Tabla 7), volvió a apreciarse, de manera general, un aumento de la temperatura de pico a medida que la velocidad de calentamiento se incrementó, tal y como observaron otros autores (Biagini *et al.*, 2008). Igualmente, como en la combustión, los anchos de pico apenas sufrieron variación. Otra vez, las diferencias en los rendimientos de ceniza no variaron demasiado, tal y como se comentó para la combustión.

Tabla 7 - Resumen TG/DTG para la pirólisis de orujillo de aceituna a diferentes velocidades de calentamiento.

Velocidad (°C/min)	15	20	25	30
DTG _{max} (%/s)	8,06	10,48	13,18	14,36
T _{peak} (°C)	320	323	327	336
PW (°C)	89	90	90	90
Char _{db} (%)	0,20	0,26	0,30	0,35

Como sucedió para la combustión a diferentes velocidades de calentamiento (Tabla 6), la energía de activación varió y fue menor para las etapas iniciales en el caso de mayores velocidades de calentamiento (Tabla 8), estando relacionado este hecho con una pérdida de peso a menor temperatura tal y como se mostró en la Figura 28. De nuevo, la variación en los parámetros cinéticos debida al incremento en la velocidad de calentamiento se puso de manifiesto (Gronli *et al.*, 1999; Brown *et al.*, 2001; Branca *et al.*, 2005; Mehrabian *et al.*, 2012).

Tabla 8 - Resultados cinéticos para las diferentes velocidades de calentamiento en la pirólisis de orujillo de aceituna.

Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s⁻¹)	Ecuación	R²
15	280-325	43,06	7050607	y = -5181,2x - 4,2201	0,9960
	340-380	12,44	822575359	y = -1497x - 10,221	0,9763
	420-470	11,99	881139588	y = -1442,3x - 10,327	0,9995
20	280-325	40,90	11172000	y = -4921,6x - 4,7318	0,9970
	340-380	14,02	705262109	y = -1686,9x - 9,9477	0,9607
	420-470	11,78	917636371	y = -1417,4x - 10,385	0,9996
25	280-325	40,67	12402616	y = -4894,1x - 4,8419	0,9993
	340-380	18,23	411564854	y = -2193,7x - 9,1464	0,9208
	420-470	10,73	998407692	y = -1290,7x - 10,563	0,9997
30	280-325	40,01	15036051	y = -4814,7x - 5,0508	0,9989
	340-380	20,98	292030903	y = -2524,6x - 8,6628	0,9223
	420-470	11,43	962890489	y = -1375,7x - 10,463	0,9999

Emisiones asociadas (pirólisis)

Igualmente, las emisiones inorgánicas (Figuras 29 y 30) aumentaron para las velocidades de calentamiento mayores, aunque en este caso las emisiones relativas a la velocidad de calentamiento de 25 °C/min fueron las más destacadas en el caso de los dióxidos de carbono y azufre. En todos

los casos los máximos de las emisiones se situaron por encima de los 300 °C, correlacionándose con el perfil termogravimétrico ya explicado.

En el caso del dióxido de carbono, volvió a retrasarse el máximo de emisión a mayor velocidad de calentamiento, tal y como se observó en los resultados termogravimétricos.

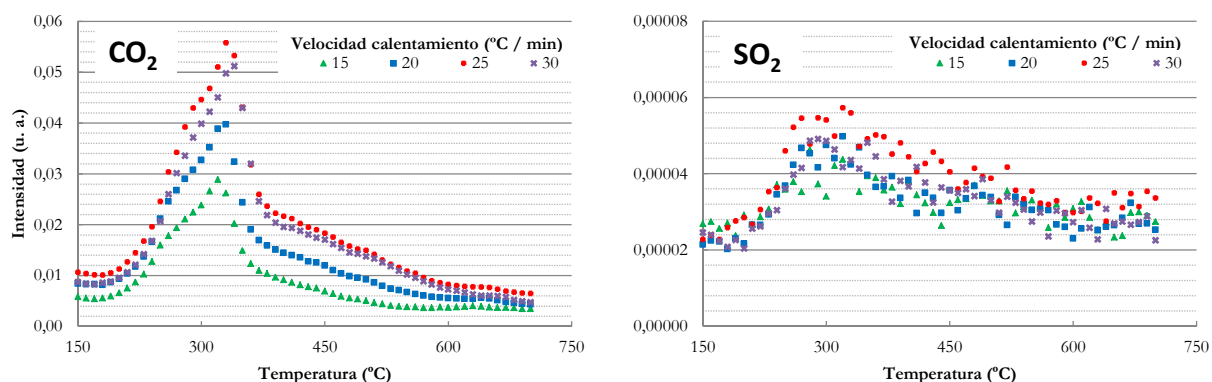


Figura 29 - Emisiones de CO_2 y SO_2 para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (pirólisis).

Para el dióxido de nitrógeno y clorometano (Figura 30), se observó un aumento gradual de las emisiones con las velocidades de calentamiento.

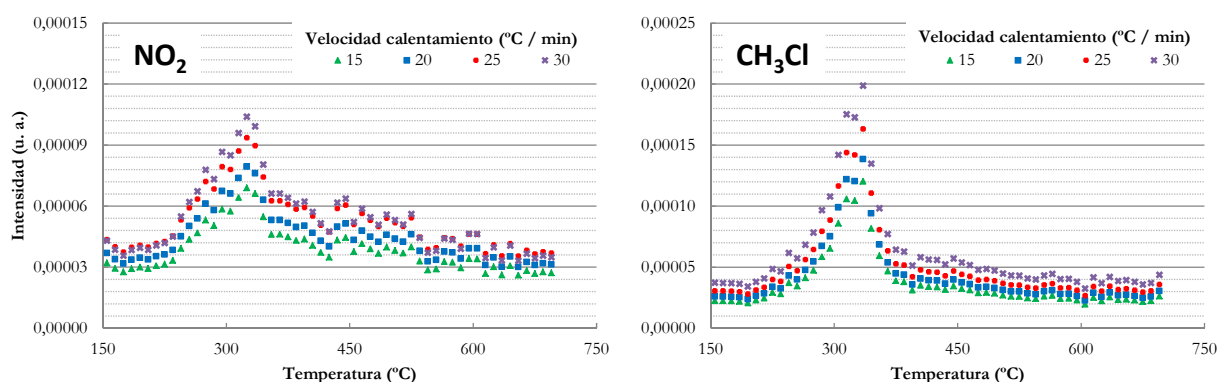


Figura 30 - Emisiones de NO_2 y CH_3Cl para orujillo de aceituna con diferentes velocidades de calentamiento (pirólisis).

Para las emisiones de compuestos orgánicos (Figura 31), se obtuvo una reducción de las emisiones para velocidades de calentamiento bajas, llegando a disminuir de forma importante la emisión de benceno en el caso de la pirólisis de orujillo a 15 °C/min. Esto es posiblemente debido a que una menor velocidad de calentamiento ayuda a una reacción más completa entre los diferentes compuestos emitidos. En el caso de benceno y tolueno, esto se traduce en un mayor craqueo de estos compuestos hacia compuestos de menor peso molecular (Branca *et al.*, 2005; Mehrabian *et al.*, 2012).

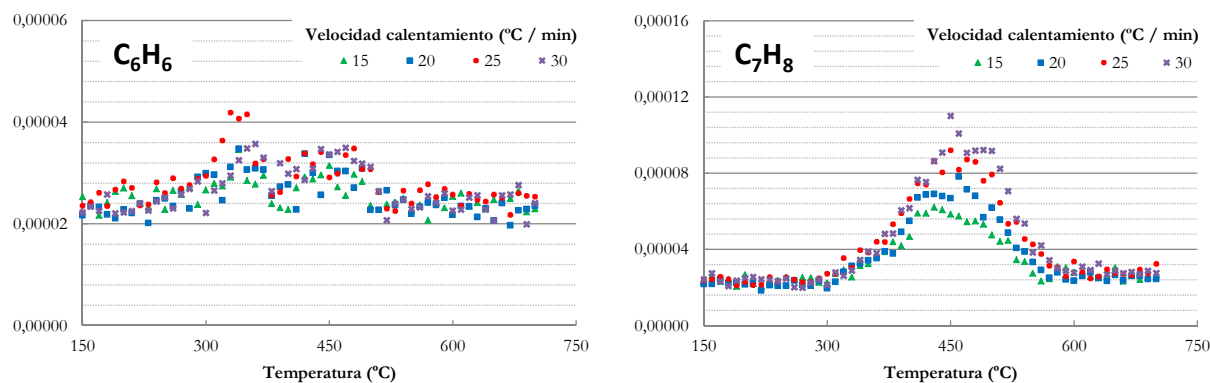


Figura 31 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para orujillo de aceituna a diferentes velocidades de calentamiento (pirólisis).

Como se ha podido apreciar, en todos los casos se obtuvo una gran reducción de las emisiones en los residuos en estudio, tanto durante la combustión como la pirólisis de los mismos, cuando la velocidad de calentamiento fue baja.

Sin embargo, como se mencionó en el apartado de materiales y métodos, este experimento también sirvió para seleccionar la velocidad de calentamiento de los futuros experimentos, decantándose por 20 °C/min para así poder apreciar mejor los perfiles de emisiones y la variación de los máximos al aplicar el resto de experimentos.

6.2 Caracterización del material de partida

Previo al estudio detallado de los métodos de reducción de emisiones en el aprovechamiento energético de biomasa, se considera necesaria una caracterización de los residuos puros que han sido objeto de análisis en este trabajo.

De esta forma, se prestó especial atención a las características generales de los pellets obtenidos, al análisis elemental y de contenido en metales, termogravimétrico y de emisiones de las muestras.

De forma global, se tuvieron los siguientes datos generales, a partir de trabajos previos (Arranz, 2011). Los resultados obtenidos son similares a los encontrados en bibliografía para otros materiales típicos empleados en el aprovechamiento energético de la biomasa (McKendry, 2002).

Como puede observarse en la Tabla 9, el rebollo obtuvo valores relativamente menores de poder calorífico (tanto superior como inferior) y densidad (tanto energética como aparente).

No obstante, la durabilidad mecánica de los pellets de rebollo obtenidos hace pensar que su aporte a los otros dos residuos para fabricar mezclas de pellets puede ser factible, siempre teniendo en cuenta una relación de compromiso limitada por sus peores propiedades energéticas.

En lo que respecta al análisis inmediato, los pellets de rebollo tuvieron un menor contenido en cenizas y mayor materia volátil en comparación con los orujos de aceituna y uva.

Por otra parte, cabe destacar la mayor proporción de carbono fijo y de cenizas para el orujo de uva.

No obstante, prácticamente todos los valores obtenidos se encontraron dentro del rango observado en bibliografía para otras biomásas leñosas (ciprés y haya, entre otros), residuos de arroz, trigo y cebada, etc. (McKendry, 2002; Obernberger y Thek, 2004).

Tabla 9 - Características generales de los residuos puros en estudio (de Arranz *et al.*, 2011).

	Orujillo de aceituna	Orujo de uva	Rebollo
PCS (MJ kg ⁻¹ , bs)	19,93	19,47	18,68
PCI (MJ kg ⁻¹ , bs)	18,51	17,97	17,20
Materia volátil (% , bs)	77,18	67,80	83,64
Carbono fijo (% , bs)	17,28	24,73	12,65
Cenizas (% , bs)	5,55	7,47	3,71
Densidad energética (MJ m ⁻³ , bh)	12,28 x 10 ³	7,09 x 10 ³	3,83 x 10 ³
Densidad aparente de pellets (kg m ⁻³ , bh)	783,7	823,8	742,7
Durabilidad mecánica de pellets (%)	91,41	85,83	97,08

Atendiendo al análisis elemental (Tabla 10), se observó un mayor contenido de sodio y potasio para orujillo de aceituna y orujo de uva, mientras que este incremento fue más moderado para el azufre. Igualmente, hubo una mayor cantidad de cloro y nitrógeno para orujillo de aceituna y uva (especialmente llamativa la proporción de cloro en orujillo de aceituna) con respecto al rebollo. Cabe destacar que este contenido elemental jugará un papel importante tanto en el comportamiento termogravimétrico como en las emisiones de determinados compuestos, tal y como se explicará en los apartados siguientes.

Con respecto a la Tabla 11, y tal y como se observó en el análisis elemental (Tabla 10), se puede apreciar, de forma general, que las muestras de orujillo de aceituna y orujo de uva son más ricas en óxidos de sodio y potasio en comparación con el rebollo, que actúan como catalizadores en la descomposición térmica de la biomasa (Yang *et al.*, 2006; Eom *et al.*, 2011). También es destacable la proporción de óxido de cloro para orujillo de aceituna, la cual llega a ser entre 4 y 5 veces superior al contenido de este compuesto respecto al de orujo de uva y rebollo, correlacionándose al análisis elemental explicado anteriormente. Así, se pone de manifiesto que parte del contenido elemental de la biomasa puede pasar a ser emitido a la atmósfera o formar parte de las cenizas finales tras el aprovechamiento térmico de la biomasa (Miranda, 2005).

Este hecho será de gran relevancia para la explicación de futuros comportamientos (tanto termogravimétricos como de emisiones) de la biomasa en estudio.

Tabla 10 - Análisis elemental de los residuos puros.

Elemento	Orujillo de aceituna	Orujo uva	Rebollo
Carbono	45,25	43,41	45,69
Nitrógeno	1,92	2,23	0,58
Hidrógeno	6,14	5,86	6,12
Azufre	0,15	0,14	0,13
Cloro	0,30	0,02	0,01
Sodio	0,103	0,01	ND
Potasio	1,53	2,17	0,26

Tabla 11 - Contenido en metales (expresado en %) de las cenizas de las muestras puras.

Muestra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ClO	CaO	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Orujo de aceituna	3,25	8,90	1,80	9,84	6,79	11,33	2,72	37,13	0,84
Orujo de uva	0,49	5,56	1,57	9,95	1,60	19,79	3,07	34,64	1,58
Rebollo	0,26	13,85	2,34	4,62	1,59	32,44	0,96	22,55	3,11

Termogravimetría (combustión)

Por otro lado, los perfiles termogravimétricos de orujillo de aceituna y de uva son muy similares entre sí, mientras que el rebollo parece mostrar un comportamiento muy diferente.

Así, para la combustión de los residuos puros, se tiene un perfil DTG con dos máximos claramente diferenciados para orujillo de aceituna y orujo de uva (a 300 y 450 °C), mientras que para rebollo se tiene un único máximo a mayor temperatura con respecto al primer pico de orujo de aceituna y uva (alrededor de 325 °C), con la presencia de un hombro a partir de los 400 °C.

Si se presta atención a la Figura 32 y la Tabla 12, se observa un adelanto en la pérdida de peso para las muestras de aceituna y uva, lo cual puede ser explicado por el mayor contenido en compuestos que actúan como catalizadores (en especial óxidos de sodio y potasio), tal y como se comentó anteriormente y se reflejó en las Tablas 10 y 11 (Yang *et al.*, 2006; Eom *et al.*, 2011). Así, la presencia de estos catalizadores pudo adelantar la temperatura de degradación de hemicelulosa y celulosa que, por otra parte, pudo encontrarse en mayor proporción para los orujos de aceituna y uva (Gani y Naruse, 2007; Lv *et al.*, 2010).

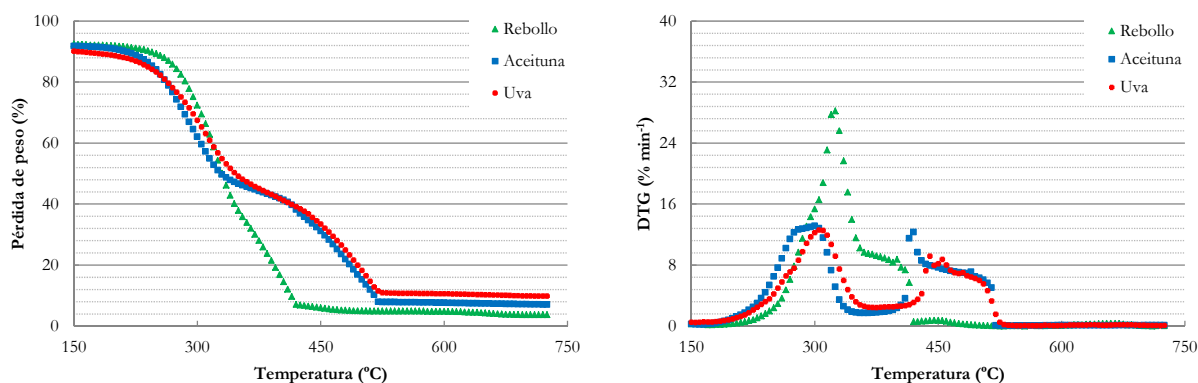


Figura 32 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) de los residuos puros en estudio (combustión).

También se observa, en la Tabla 12, que los picos DTG se estrechan en el caso del orujillo de aceituna y orujo de uva, debido principalmente a la acción de los catalizadores para estos residuos y a la presencia de un hombro en el pico máximo de rebollo, el cual hace que el mismo sea más ancho.

Como era de esperar, el contenido en cenizas obtenido a partir de las curvas TG se correlacionó con el análisis inmediato de los residuos puros (ver Tabla 9), siendo rebollo y orujo de uva los que ofrecieron el menor y mayor valor, respectivamente.

Tabla 12 - Resumen TG/DTG para los residuos puros en combustión.

Muestra	Orujillo de aceituna	Orujo de uva	Rebollo
DTG _{max} (%/s)	12,85	12,53	27,72
T _{peak} (°C)	291	310	325
PW (°C)	65	50	68
Char _{db} (%)	4,25	9,81	3,72

Por otra parte, el análisis cinético arrojó los resultados recogidos en la Tabla 13, destacando los buenos ajustes de las ecuaciones obtenidas para el caso de una reacción de primer orden. Así, para unos mismos rangos de temperatura, se tienen menores energías de activación para los casos de orujillo de aceituna y orujo de uva, hecho apoyado por el mayor contenido de ciertos catalizadores en estas muestras, como se explicó en el análisis termogravimétrico. Otros autores han informado de una menor energía de activación a medida que la proporción de celulosa fue mayor (Lv *et al.*, 2010).

Tabla 13 - Resultados cinéticos obtenidos para los residuos puros (combustión).

Muestra	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
Rebollo	275-320	59,38	562746	y=-7145,6x-1,3706	0,9995
	355-400	31,92	66760100	y=-3840,6x-6,7675	0,9884
	420-465	3,02	2235932357	y=363,65x-12,636	0,9963
Orujillo de aceituna	235-280	38,97	18668649	y=-4689,7x-5,2935	0,9913
	350-395	1,69	2874048536	y=203,01x-13,47	0,9950
	410-455	15,45	1274537192	y=1859,6x-10,442	0,9951
Orujo de uva	240-285	26,06	235046772	y=3136,5x-8,2287	0,9931
	365-410	2,27	1899142296	y=-273,4x-12,758	0,9980
	450-495	27,08	349113608	y=-3259x-8,586	0,9860

Emisiones asociadas (combustión)

En el caso de la combustión, la emisión de compuestos se lleva a cabo en diferentes etapas (aunque éstas se pueden superponer).

Por debajo de los 120 °C, se da una pérdida de agua por evaporación.

Entre 120-450 °C se liberan gases como CO₂ y CH₄.

Entre 450-600 °C se da la liberación de CO₂ y H₂O a partir de enlaces químicos (Aghamohammadi *et al.*, 2011).

En lo que respecta a las emisiones inorgánicas (Figura 33), es reseñable la gran similitud entre el perfil de emisión del dióxido de carbono y la curva DTG anteriormente comentada, presentando el rebollo un pico de emisión muy amplio (con máximos a más de 300 °C) mientras que el orujillo de aceituna y orujo de uva emiten dióxido de carbono en dos etapas (situándose el primer pico de emisión por encima de los 300 °C). Además, el máximo de emisión fue a mayor temperatura para el rebollo, tal y como sucedía en la termogravimetría.

Las emisiones de dióxido de azufre (con máximos ligeramente por debajo de los 300 °C) fueron mayores para el orujo de uva, siendo el rebollo el residuo menos contaminante en este aspecto. Una mayor proporción de S está relacionada con una mayor emisión de SO₂ (Oberberger y Thek, 2004). Cabe destacar la menor intensidad de emisión de este contaminante en comparación con el dióxido de nitrógeno (Figura 34), lo cual concuerda con los datos de análisis elemental ya explicados, donde el contenido de azufre es mucho menor que el de nitrógeno (Tabla 10). Este hecho, unido al adelanto de la emisión de dióxido de azufre en comparación con el dióxido de carbono, fue también observado por otros autores (López-González *et al.*, 2015).

Otros investigadores, por su parte, consideran importante la predicción de las emisiones de este contaminante a partir del análisis de azufre en cenizas, y en este aspecto parece que hay una correlación entre los resultados encontrados y el contenido de SO_3 en ceniza, como ya se apreció en la Tabla 11, ya que el rebollo presentó las menores emisiones y el menor contenido de SO_3 en ceniza (Cardozo *et al.*, 2014).

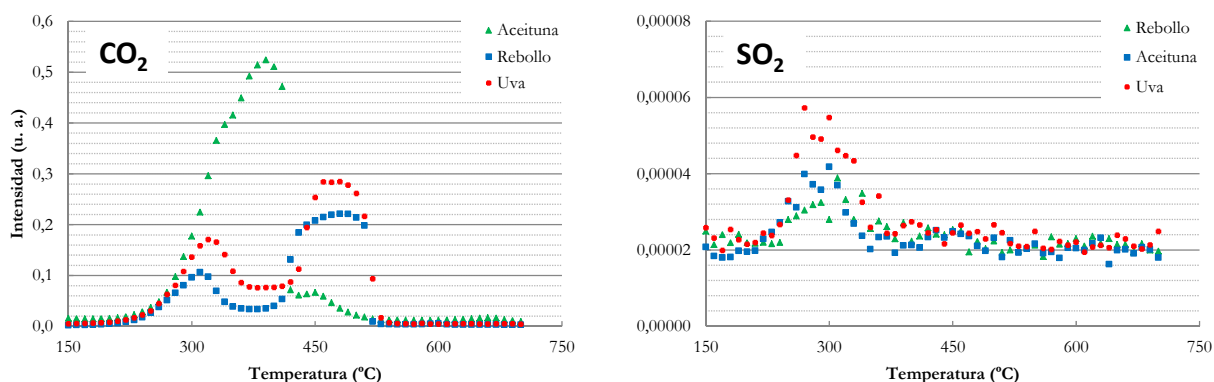


Figura 33 - Emisiones de CO_2 y SO_2 para los residuos puros (combustión).

En el caso del dióxido de nitrógeno (Figura 34), se observaron dos zonas de emisión para el orujillo de aceituna y un pico amplio (o con hombro) para orujo de uva y rebollo, siendo el pico situado a 450 °C el más intenso. Tales resultados concuerdan con los encontrados por otros autores, que atribuyen estas emisiones a la descomposición de proteínas y la consecuente degradación de las amidas generadas para el primer pico de emisión y al nitrógeno presente en el char para el segundo (López-González *et al.*, 2013 y 2015).

Se da una mayor emisión en los orujos de aceituna y uva, correlacionándose este hecho con los contenidos de nitrógeno elemental observados en la Tabla 10, el cual también fue mayor para estos residuos (si bien se encontró un mayor contenido en orujo de aceituna). Aunque la presencia de nitrógeno del aire presente en la combustión podría interactuar con los radicales libres presentes en la biomasa durante su descomposición térmica para dar lugar a óxidos de nitrógeno, se considera que la principal fuente de este tipo de contaminantes es el nitrógeno contenido en la biomasa (Cardozo *et al.*, 2014).

Por otra parte, cabe destacar la emisión de clorometano, el cual presenta un máximo de emisión relativamente bajo (en especial para el rebollo) alrededor de los 300 °C, tal y como otros autores detectaron para muestras de biomasa leñosa (López-González *et al.*, 2013 y 2015). Se liberó más clorometano por parte de los orujos, siendo las emisiones para el rebollo prácticamente despreciables. Sin embargo, el contenido de cloro en el orujo de uva (Tabla 10) no es tan elevado como en el caso del orujillo de aceituna.

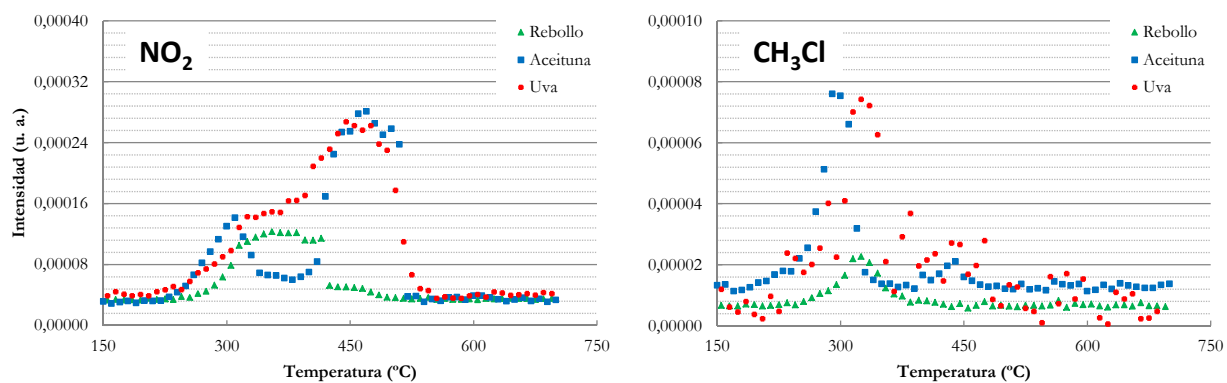


Figura 34 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para los residuos puros (combustión).

Con relación a las emisiones orgánicas (Figura 35), cabe destacar el buen ajuste del perfil de emisiones del benceno con el perfil termogravimétrico ya explicado, al igual que sucedía con el dióxido de carbono.

Por otra parte, la emisión de tolueno parece asociarse principalmente a la segunda etapa de degradación térmica, ya que su pico de emisión coincide aproximadamente con el segundo máximo de la curva DTG a 450 °C. Además, el pellet de rebollo mostró las menores emisiones.

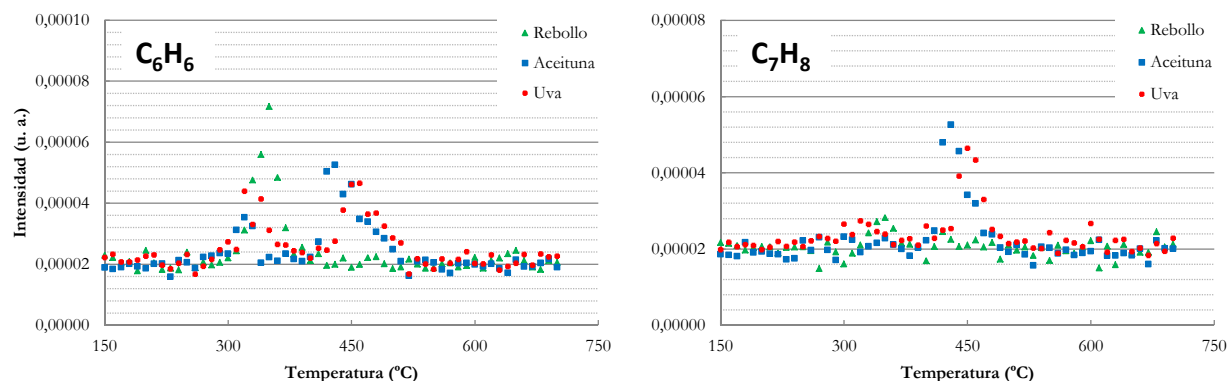


Figura 35 - Emisiones de benceno (C₆H₆) y tolueno (C₇H₈) para los residuos puros (combustión).

Para la pirólisis, y a partir de las siguientes Figuras, puede deducirse que la degradación térmica de los materiales transcurre a través de diferentes etapas:

Una etapa inicial entre los 100-150 °C, que puede asociarse a la humedad presente en la biomasa.

Otra segunda etapa de degradación entre 150-300 °C aproximadamente, que se atribuye a la descomposición de la hemicelulosa y parte de la celulosa, aunque la lignina también puede comenzar a descomponer en este rango.

Se observa otra etapa entre los 300 y 425 °C aproximadamente, donde se produce la descomposición de la celulosa (si bien podrían quedar restos de hemicelulosa, que también se eliminarían en este periodo). En esta tercera etapa pirolítica se produce la pérdida de peso más significativa.

Finalmente, a partir de 425 °C ocurre una degradación más lenta atribuible fundamentalmente a la lignina (aunque este compuesto se degrada en todo el rango de temperaturas, como se ha indicado).

Termogravimetría (pirólisis)

En cuanto a la pirólisis de residuos puros, se encontraron similitudes con la combustión, siendo el perfil de rebollo el más diferenciado. Así, los máximos DTG se adelantaron y estrecharon nuevamente para los pellets de aceituna y uva, debido posiblemente al mayor contenido en catalizadores y también de hemicelulosa por parte de éstos (Figura 36 y Tabla 14).

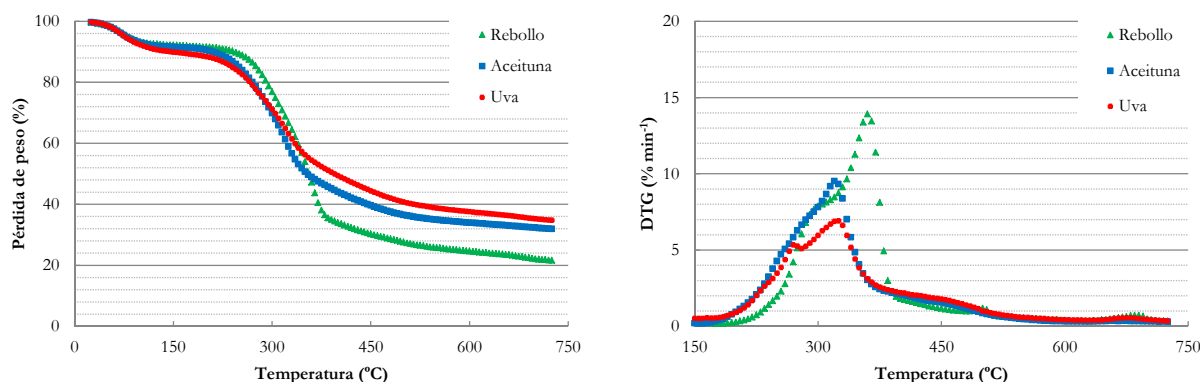


Figura 36 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para los residuos puros (pirólisis).

En este caso, los máximos DTG (entre 300 y 400 °C) tienen lugar a temperaturas muy similares a las encontradas en bibliografía para otros compuestos lignocelulósicos sometidos a pirólisis (Eom *et al.*, 2011).

Tabla 14 - Resumen TG/DTG para residuos puros en pirólisis.

Muestra	Orujillo de aceituna	Orujo de uva	Rebollo
DTG _{max} (%/s)	9,52	6,92	13,95
T _{peak} (°C)	321	323	362
PW (°C)	84	91	97
Char _{db} (%)	31,92	34,76	21,75

Ese mayor contenido en catalizadores y celulosa podría explicar, igualmente, y tal como sucedía en el caso de la combustión de los residuos puros, las menores energías de activación (para las mismas etapas o rangos de temperatura) de las muestras de aceituna y uva, tal y como se detalla en la Tabla 15 (Gani y Naruse, 2007; Lv *et al.* 2010). De nuevo, las curvas cinéticas mostraron un gran ajuste.

Tabla 15 - Resultados cinéticos para los residuos puros (pirólisis).

Muestra	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
Rebollo	280-325	43,39	14531784	y=-5221,9x-4,9355	0,9981
	335-380	48,75	5889576	y=-5866,2x-3,916	0,9948
	420-470	4,86	11242000000	y=584,74x-13,776	0,9911
Orujillo de aceituna	280-325	34,90	51656143	y=-4200,2x-6,4215	0,9982
	350-395	2,59	2065899601	y=-312,03x-12,71	0,9004
	475-520	6,66	25315000000	y=801,06x-14,273	0,9918
Orujo de uva	260-305	23,58	391498208	y=-2838x-8,8387	0,9991
	310-355	20,20	662671697	y=-2431,9x-9,52	0,9794
	430-475	1,64	3351115291	y=197,32x-13,652	0,9508

Emisiones asociadas (pirólisis)

Para las emisiones inorgánicas (Figuras 37 y 38, en el caso de dióxido de nitrógeno), se volvieron a obtener similitudes entre sus perfiles y los termogravimétricos, en especial en el caso del dióxido de carbono. Tanto para el dióxido de carbono como para el dióxido de azufre, las menores emisiones (nulas en el caso del último contaminante) correspondieron a los pellets de rebollo.

El pico de emisión de CO₂ aproximadamente a 650 °C (prácticamente inapreciable en este caso) es debido, posiblemente, a la ruptura de grupos anhídrido (Otero *et al.*, 2002) y la descomposición de carbonatos (Idris *et al.*, 2010).

La evolución de la emisión de CO₂ ha sido estudiada durante la degradación térmica de la biomasa (Tzamtzis *et al.*, 2006; Miranda *et al.*, 2010; Aghamohammadi *et al.*, 2011), encontrándose en general que la formación de éste se produce de forma mayoritaria durante la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa (esto es, en el rango de temperaturas entre 150-425°C aproximadamente).

Además de este rango de temperatura en el que se produce la mayoritaria eliminación de CO₂, estudios previos han indicado otro pico de emisión en torno a 450-600°C asociado con el CO₂

químicamente enlazado a la biomasa, así como una tercera etapa (muy leve) de liberación de CO_2 a temperaturas superiores debido a los procesos de oxidación del char y eliminación de carbonatos inorgánicos (Arenillas *et al.*, 2004).

Como ocurrió en la combustión, las emisiones de SO_2 fueron menores para el rebollo, lo cual se relacionó con el menor contenido de SO_3 en las cenizas de los residuos puros (Cardozo *et al.*, 2014).

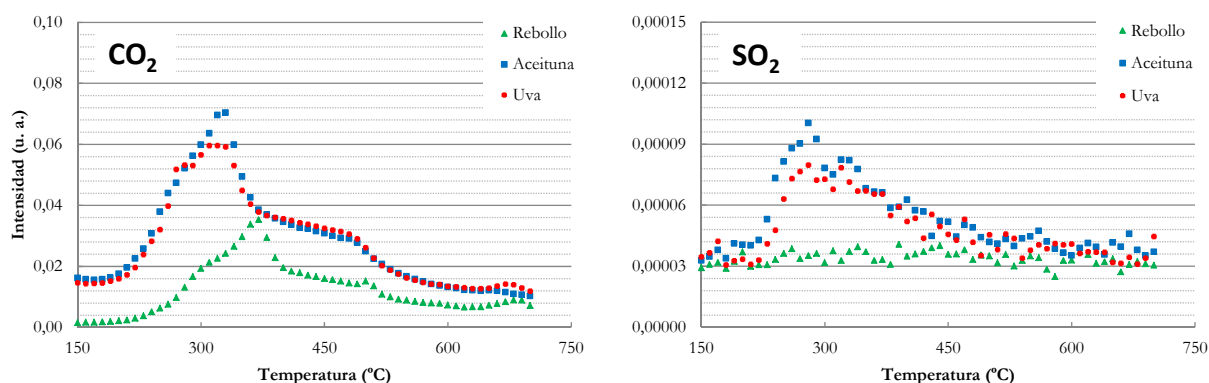


Figura 37 - Emisiones de CO_2 y SO_2 para los residuos puros (pirólisis).

Para las emisiones de dióxido de nitrógeno, se volvieron a dar mayores cantidades de contaminantes en el caso de los orujillos de uva y aceituna, como en el caso de la combustión, mientras que para el clorometano sí se encontró en este caso una correlación entre las emisiones y el contenido de cloro (Figura 38 y Tabla 10), destacando las emisiones de orujillo de aceituna mientras que los otros dos residuos no presentan máximos destacados, lo cual concuerda con la menor cantidad de cloro elemental encontrado en los últimos.

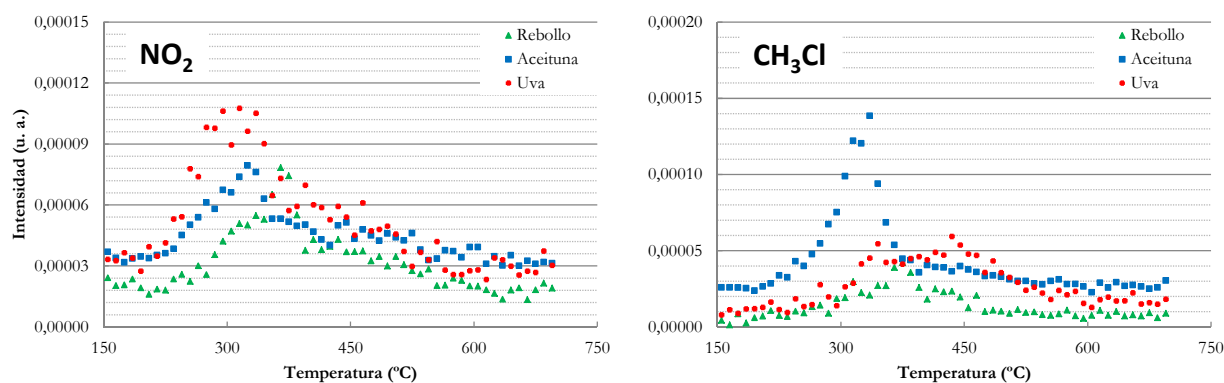


Figura 38 - Emisiones de NO_2 y CH_3Cl para los residuos puros (pirólisis).

Finalmente, las emisiones de benceno y tolueno (Figura 39), como en la combustión, volvieron a ser menores para el residuo de rebollo, si bien en el caso de la pirólisis las emisiones aromáticas aumentaron posiblemente por la ausencia de combustión completa, que favorece la degradación de muchos compuestos orgánicos.

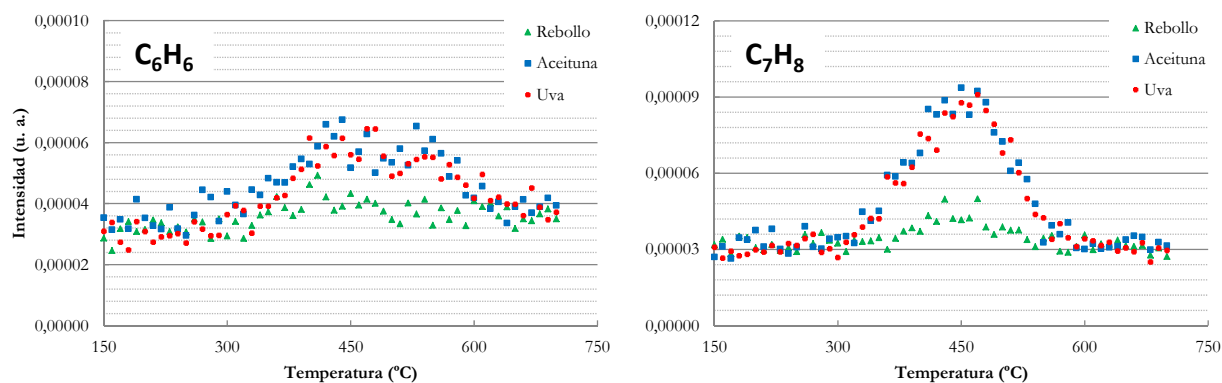


Figura 39 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para los residuos puros (pirólisis).

Tras el análisis de los residuos en estado puro, cabe destacar la menor cantidad de emisiones generadas por el residuo de rebollo, lo cual, unido a otras mejoras en las características de los pellets fabricados (tales como mayor durabilidad) lo hace idóneo para llevar a cabo el tratamiento de dilución con las otras materias restantes, es decir, orujillo de aceituna y orujo de uva, como se verá en el apartado siguiente.

Por otra parte, las peores propiedades energéticas de este residuo hacen que este hecho se tenga en cuenta a la hora de establecer una relación de compromiso entre eficiencia energética y menores emisiones.

6.3 Estudio del efecto de dilución

Se llevó a cabo un estudio sobre el efecto de la mezcla de los residuos biomásicos en estudio (orujillo de aceituna y orujo de uva) con otro residuo menos contaminante (rebollo) sobre las emisiones obtenidas. Así, para valorar la efectividad de este efecto de dilución, se realizaron los experimentos que a continuación se detallan sobre las mezclas de orujillo de aceituna-rebollo y orujo de uva-rebollo, tanto en combustión como en pirólisis.

6.3.1 Mezclas de orujillo de aceituna - rebollo

Para el análisis elemental y la composición de cenizas de las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo, en la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos.

Como se puede observar, el contenido en todos los elementos (C, N, H, y S) es inferior a medida que disminuye el contenido en orujillo de aceituna en los pellets (o a medida que aumenta el contenido de rebollo), en consistencia con el análisis elemental de ambos precursores ya comentada en apartados anteriores.

De forma general, un bajo contenido en N y S favorece un mejor mantenimiento de las instalaciones de biomasa y una mayor protección del medio ambiente, debido a la menor formación de ácidos inorgánicos (Bridgwater *et al.*, 1995).

También se estudió el contenido en cloro para orujillo y rebollo puros, teniéndose unos valores de 0,30 y 0,01 %, respectivamente, indicando que el contenido en cloro también disminuye a medida que lo hace la proporción de orujillo en las mezclas.

Con respecto al contenido en minerales, la muestra de orujillo 100 % tiene una mayor cantidad de óxido de sodio, potasio y silicio que la muestra pura de rebollo.

Tabla 16 - Análisis elemental (expresado en %) de las mezclas orujillo de aceituna-rebollo.

% Orujillo aceituna	100	75	50	25	0
Carbono	45,25	45,56	45,76	45,50	45,69
Nitrógeno	1,92	1,33	0,99	0,71	0,58
Hidrógeno	6,14	6,10	6,13	6,02	6,12
Azufre	0,15	0,09	0,08	0,09	0,13
Cloro	0,30	0,24	0,17	0,08	0,01
Sodio	0,103	0,09	0,06	0,02	ND
Potasio	1,53	1,43	1,00	0,62	0,26

ND = No detectado

Termogravimetría (combustión)

Para el caso de la combustión, la Figura 40 muestra las curvas TG y DTG.

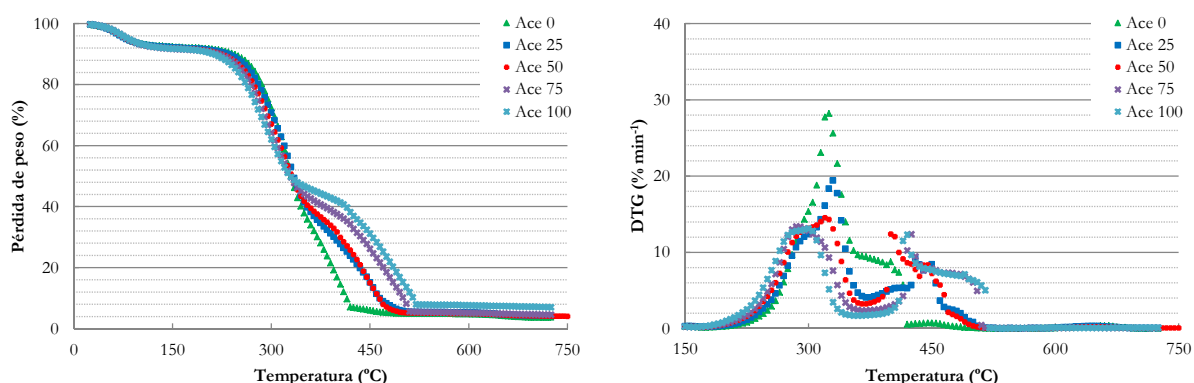


Figura 40 - Curvas TG y DTG de las mezclas de orujillo y rebollo en combustión.

Debido al mayor contenido en hemicelulosa y metales por parte del orujillo (consultar la Tabla 11), los pellets con mayor proporción del mismo adelantan la pérdida de peso, desarrollándose a menor temperatura.

Así, puede observarse que a medida que aumenta la proporción de orujillo se encuentra un cambio en el comportamiento de las curvas de modo que para la etapa definida como tercera en el apartado anterior, se encuentra ahora dos pendientes consecutivas, siendo la segunda menos pronunciada.

En la Tabla 17 se recogen los datos más significativos relativos a las curvas termogravimétricas:

Tabla 17 - Resumen TG/DTG para mezclas de orujillo-rebollo (combustión).

% Orujillo	100	75	50	25	0
DTG _{max} (%/s)	12,85	13,36	14,53	19,41	27,72
T _{peak} (°C)	291	293	318	324	325
PW (°C)	65	63	68	70	68
Char _{db} (%)	4,25	4,532	4,633	4,432	3,72

Así, es posible que, debido al mayor contenido en minerales por parte de orujillo, a medida que se incrementa la proporción del mismo en el pellet se dé un descenso en las temperaturas a las que se comienzan a dar las transformaciones termoquímicas, adelantando por lo tanto la temperatura de pico.

Algo similar sucede con el ancho de los picos, siendo más estrechos los mismos a medida que aumenta el porcentaje de orujillo, si bien el hombro que se forma en el máximo DTG de rebollo contribuye a incrementar este parámetro a menores proporciones de aceituna.

Con respecto a los datos cinéticos (Tabla 18), tal y como era de esperar a juzgar los resultados cinéticos de los residuos puros, se observó un descenso de energía de activación al aumentar la cantidad de orujillo de aceituna, debido posiblemente al mayor aporte de catalizadores por parte de este residuo, en especial para los dos primeros rangos de temperatura.

Tabla 18 - Datos cinéticos para las mezclas de orujillo de aceituna - rebollo (combustión).

% Orujillo aceituna	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
0	280-325	59,38	562746	$y = -7145,6x - 1,3706$	0,9995
	355-400	31,92	66760100	$y = -3840,6x - 6,7675$	0,9884
	420-465	3,02	2235932357	$y = 363,65x - 12,636$	0,9963
25	280-325	48,69	4107950	$y = -5859,4x - 3,5569$	0,9995
	355-400	12,56	81277	$y = -1511,1x - 10,562$	0,9893
	420-465	37,49	47976747	$y = -4512,4x - 6,276$	0,9866
50	280-325	43,78	8945295	$y = -5268x - 4,4415$	0,9988
	355-400	7,46	1883842385	$y = -897,71x - 11,561$	0,9887
	420-465	38,87	39376793	$y = -4677,2x - 6,0425$	0,9550
75	280-325	39,93	16618445	$y = -4804,9x - 5,1529$	0,9946
	355-400	1,68	1389846751	$y = -202,7x - 12,745$	0,9625
	420-465	32,21	143205045	$y = -3875,6x - 7,5216$	0,9917
100	280-325	38,97	18668649	$y = -4689,7x - 5,2935$	0,9913
	355-400	1,69	2874048536	$y = 203,01x - 13,47$	0,9950
	420-465	15,45	1274537192	$y = -1859,6x - 10,442$	0,9951

Emisiones asociadas (combustión)

Con respecto al CO₂ (Figura 41), el primer pico de emisión se adelanta en temperatura a medida que aumenta la proporción de orujillo (como era de esperar atendiendo a los termogramas).

También se observa para el segundo paso de emisión cómo éste se desarrolla a mayor temperatura según aumenta la proporción de orujillo.

Este segundo pico de emisión puede ser debido a descomposición de la biomasa restante y la oxidación de las cenizas (Aghamohammadi *et al.*, 2011).

En el caso del dióxido de azufre (Figura 41), la intensidad de señal es despreciable, considerándose que no hay diferencias de emisión entre los combustibles en estudio concordando con las pequeñas diferencias en la cantidad de azufre presentes en ambos residuos.

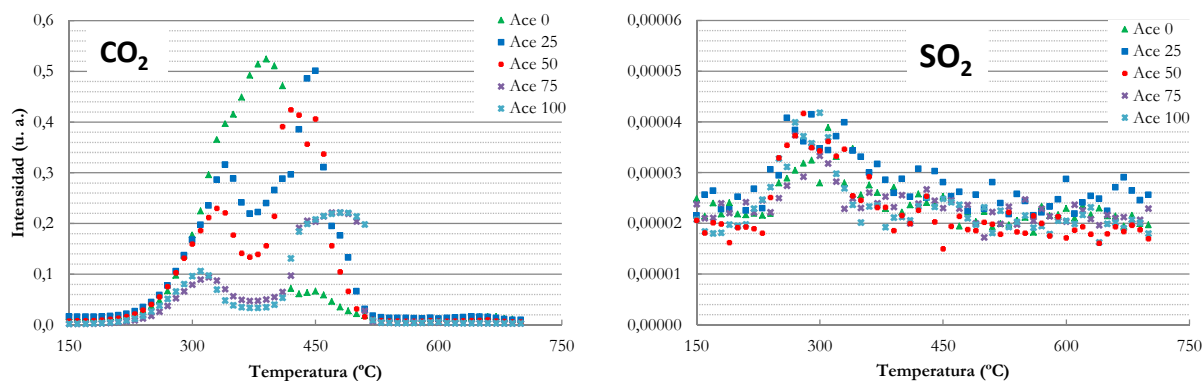


Figura 41 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (combustión).

Con respecto al dióxido de nitrógeno (Figura 42), vuelve a observarse una transición, a medida que se añade rebollo a los pellets, de dos picos, el primero de ellos muy pronunciado en torno a 300 °C, a un único pico más amplio, propio del rebollo como se observó en el apartado de los compuestos puros. Para el clorometano, se tuvo una disminución gradual de la altura de pico (situado a aproximadamente 300 °C) con el aumento de rebollo en la mezcla, no observándose cambios en el perfil de emisiones.

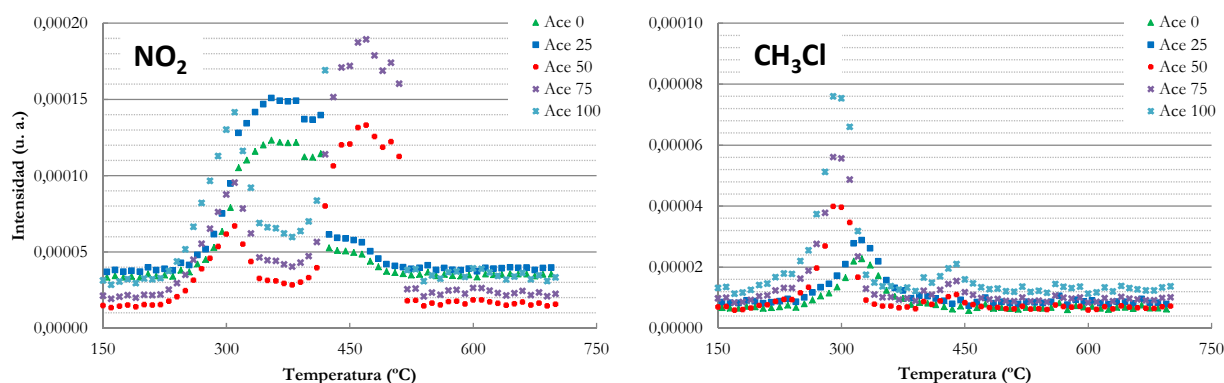


Figura 42 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (combustión).

Con los compuestos orgánicos liberados, según la Figura 43, sucede algo similar a lo descrito para la termogravimetría.

Así, también se observa la emisión en dos pasos (en torno a 300 y 450 °C) de benceno a medida que la composición de orujillo aumenta en el pellet empleado para la combustión, coincidiendo los rangos de temperatura en que suceden dichas emisiones con los descensos en el termograma anteriormente comentados.

Se observa también una intensidad iónica más marcada y amplia para la mezcla de orujillo al 50, 75 y 100 %, en comparación con el resto de muestras en estudio, para las emisiones aromáticas.

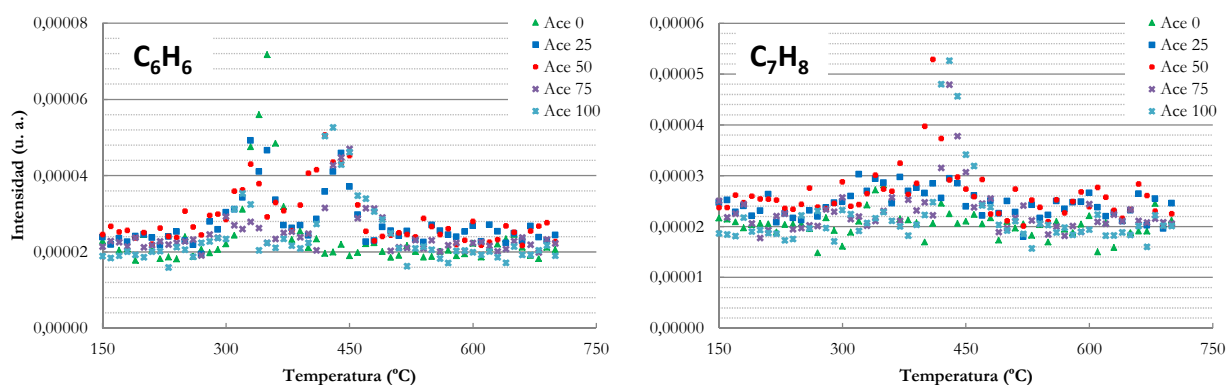


Figura 43 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (combustión).

Termogravimetría (pirólisis)

La Figura 44 muestra las curvas TG y DTG obtenidas para los diferentes residuos en estudio.

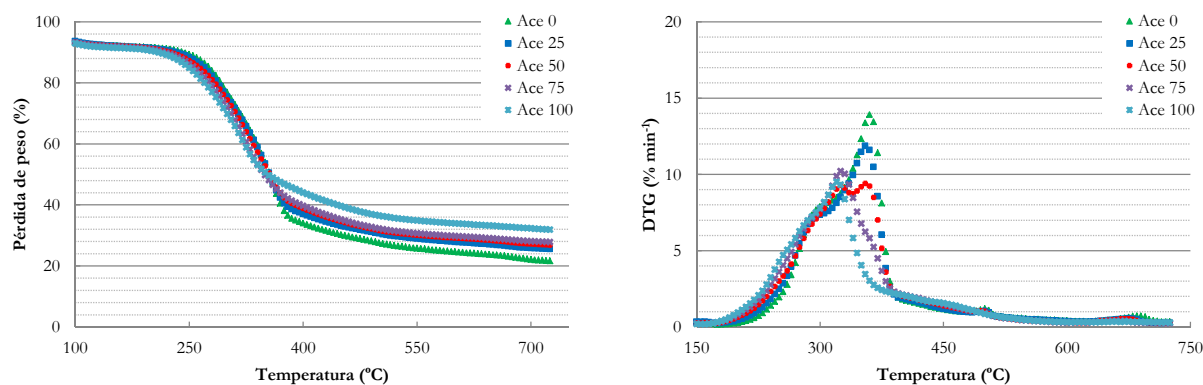


Figura 44 - Curvas TG y DTG para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (pirólisis).

Puede observarse que a medida que aumenta la proporción de orujillo la pérdida de peso comienza a menor temperatura.

Ello se podría explicar por la composición en celulosa, hemicelulosa y lignina asociados a estas mezclas (Miranda, 2010). Como consecuencia, se podría pensar que el orujillo tiene una mayor composición en hemicelulosa, explicándose así la menor temperatura a la hora de comenzar la pérdida de peso.

Por otro lado, el alto contenido en K del orujillo de aceituna también puede catalizar la pirólisis de la celulosa, pudiendo explicar de igual forma la observación anterior (Yang *et al.*, 2006). La Tabla 19 recoge información acerca de las curvas TG/DTG, reflejándose un descenso de la temperatura a la que aparece el máximo de la representación DTG con el incremento de la proporción de orujillo de aceituna en la mezcla:

Tabla 19 - Resumen TG/DTG para mezclas de orujillo de aceituna-rebollo (pirólisis).

% Orujillo	100	75	50	25	0
DTG _{max} (%/s)	9,52	10,22	9,37	12,83	13,95
T _{peak} (°C)	321	325	350	359	362
PW (°C)	84	90	95	109	97
Char _{db} (%)	31,92	27,81	26,83	25,49	21,75

Como puede observarse, a medida que aumenta la proporción de rebollo en la muestra en estudio, se da un retraso en la temperatura de pico (y un ensanchamiento del mismo), debido posiblemente al menor contenido en catalizadores y hemicelulosa del rebollo (Gómez *et al.*, 2007).

Este hecho podría explicar nuevamente el descenso de la energía de activación con la mayor proporción de orujillo de aceituna, tal y como se comentó anteriormente en las etapas de mayor intensidad de degradación térmica (Tabla 20).

Tabla 20 - Resultados cinéticos para las mezclas de orujillo de aceituna - rebollo (pirólisis).

% Orujillo aceituna	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
0	280-325	43,39	14531784	y = -5221,9x - 4,9355	0,9981
	335-380	48,75	5889576	y = -5866,2x - 3,916	0,9948
	420-470	4,86	11242000000	y = 584,74x - 13,776	0,9911
25	280-325	37,52	40482105	y = -4514,9x - 6,1055	0,9990
	335-380	39,35	29510413	y = -4735,4x - 5,7417	0,9880
	420-470	4,30	10059000000	y = 516,99x - 13,788	0,9904
50	280-325	36,78	43745809	y = -4426,1x - 6,2029	0,9998
	335-380	30,06	133039104	y = -3617,8x - 7,5168	0,9880
	420-470	3,22	6525114784	y = 386,91x - 13,645	0,9857
75	280-325	35,95	45377678	y = -4326x - 6,2624	0,9994
	335-380	18,36	720321745	y = -2209,4x - 9,699	0,9590
	420-470	2,75	5252666529	y = 331,05x - 13,584	0,9802
100	280-325	34,90	51656143	y = -4200,2x - 6,4215	0,9982
	350-395	2,59	2065899601	y = -312,03x - 12,71	0,9004
	475-520	6,66	25315000000	y = 801,06x - 14,273	0,9918

Emisiones asociadas (pirólisis)

Todo lo explicado anteriormente también está en concordancia con los resultados obtenidos para los compuestos liberados en estudio.

En la Figura 45 se recogen las emisiones propias de los dióxidos de carbono y azufre, respectivamente.

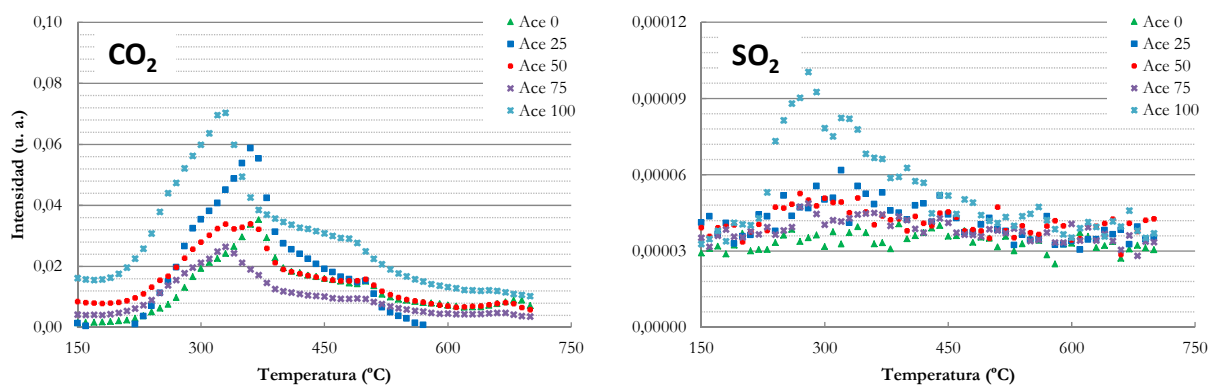


Figura 45 - Emisiones de CO_2 y SO_2 para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (pirólisis).

Como se observa en la misma Figura 45, el mayor contenido en orujillo de aceituna desplaza el máximo de emisión de CO_2 hacia valores más bajos de temperatura, indicando una mayor reactividad. Esta tendencia ha sido observada también por otros autores (Jauhiainen *et al.*, 2005).

También se puede apreciar las emisiones de SO_2 durante la pirólisis. Debido a que el contenido en azufre en la biomasa es reducido, unido también a la gran heterogeneidad de la biomasa, es posible que la mayor proporción de azufre no se correlacione con las emisiones de óxido de azufre, si bien en este caso la mayor emisión de este contaminante corresponde a la mayor proporción de orujo de aceituna, el cual tiene mayor contenido de azufre elemental. No obstante, otros estudios (Idris *et al.*, 2010) sí han mostrado una relación clara entre los compuestos de azufre liberados y la cantidad de azufre del precursor.

Para los óxidos de nitrógeno y clorometano (Figura 46), al igual que en la combustión, se apreció un descenso en la intensidad de los picos a medida que la proporción de orujillo de aceituna disminuyó, lo cual podría ser consecuencia del menor aporte de nitrógeno y cloro en las mezclas obtenidas al reducirse la proporción de este residuo en las mismas.

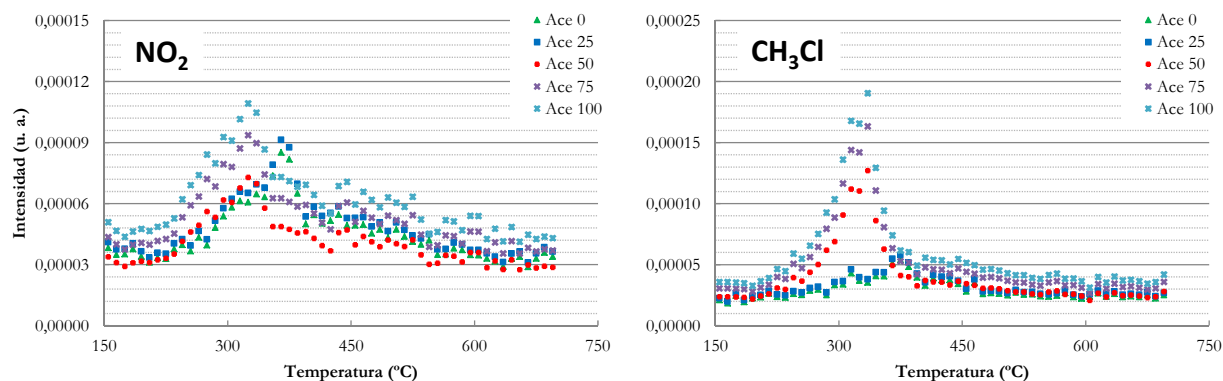


Figura 46 - Emisiones de NO_2 y CH_3Cl para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (pirólisis).

La Figura 47 muestra los perfiles de emisión correspondientes al benceno (relación $m/z = 78$) y tolueno ($m/z = 91$):

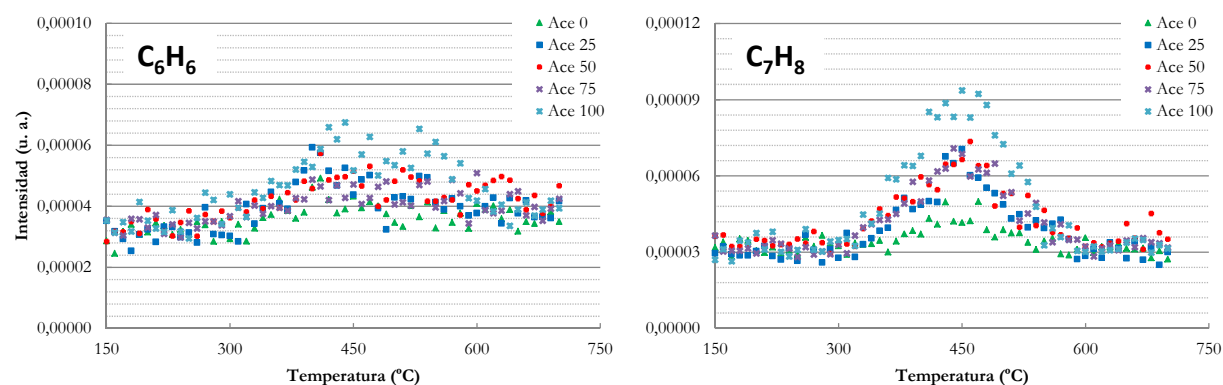


Figura 47 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo (pirólisis).

Como se aprecia en dichas Figuras, las emisiones de los compuestos aromáticos estudiados parecen ser mayores para orujillo 100 %, especialmente en el caso de las emisiones de tolueno. Las mezclas restantes (Ace 25, 50 y 75) muestran emisiones similares, las cuales destacan sobre las de rebollo (Ace 0). Así, con cualquiera de los porcentajes de orujillo de aceituna se observa un aumento considerable de esta emisión, no apreciándose un incremento escalonado y gradual a medida que aumenta la proporción de orujillo.

Como puede observarse, para ambos contaminantes se inicia la emisión en torno a los 280-300°C, coincidiendo con la primera etapa de degradación en las curvas TG y mostrando un perfil diferente según se trate de benceno o tolueno.

En el primer caso, la emisión de benceno parece transcurrir en dos etapas, con un primer pico en torno a los 425-450°C y un segundo pico en torno a los 550°C.

De forma diferente, en el caso de la emisión de tolueno el perfil de intensidad iónica muestra un único pico inicial.

Estudios previos con otros recursos biomásicos muestran que la emisión de compuestos aromáticos puede darse en dos etapas: a partir de los procesos iniciales de volatilización (Chagger *et al.*, 1998), y a partir del craqueo de los tars a las temperaturas más elevadas (Nasrin, 2011).

6.3.2 Mezcla de orujo de uva - rebollo

Para las mezclas de orujo de uva y rebollo, se obtuvieron los resultados mostrados a continuación.

Así, el análisis elemental de dichas mezclas (Tabla 21) mostró un menor contenido en nitrógeno, cloro, sodio y potasio a medida que la adición de rebollo aumentó siendo las diferencias en los contenidos de Cl y Na poco significativas.

Tabla 21 - Análisis elemental (expresado en %) de las mezclas orujo de uva-rebollo.

% Orujo uva	100	75	50	25	0
Carbono	43,41	44,28	44,64	45,31	45,69
Nitrógeno	2,23	1,69	1,27	0,80	0,58
Hidrógeno	5,86	5,78	5,90	5,96	6,12
Azufre	0,14	0,13	0,10	0,10	0,13
Cloro	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
Sodio	0,01	0,01	0,00	0,00	ND
Potasio	2,17	1,82	1,23	0,76	0,26

ND = No detectado.

Termogravimetría (combustión)

Como se muestra en la Figura 48 para la combustión, a medida que se incrementa el contenido de orujo de uva la temperatura a la que comienza la pérdida de peso disminuye. Además, al igual que en el caso del orujillo de aceituna, se observó un cambio en el patrón de la curva TG y DTG, lo cual sugiere un cambio en el mecanismo de degradación térmica, como ya se apreció en la comparativa de los residuos puros.

Así, en la curva DTG se observaron dos máximos, uno más definido a aproximadamente 320 °C y otro más ancho dentro del rango de 400-500 °C. A medida que la proporción de orujo de uva fue mayor, el primer máximo perdió intensidad, mientras que el segundo pico comenzó a definirse.

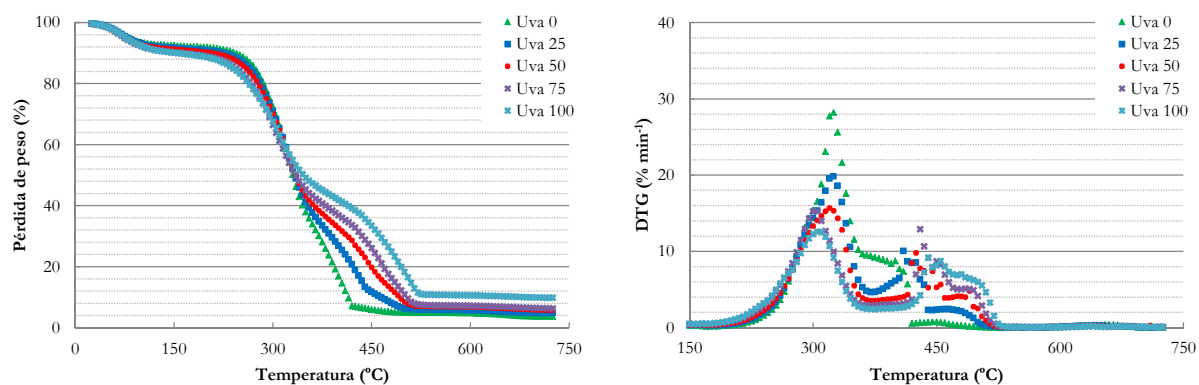


Figura 48 - Curva TG y DTG para las mezclas de orujo de uva y rebollo (combustión).

Todo lo anteriormente explicado en las gráficas vuelve a ponerse de manifiesto en el siguiente resumen (Tabla 22), mostrándose numéricamente la mayor altura del primer máximo DTG y el aumento gradual de temperatura a la cual aparece, a medida que se añadió rebollo. A su vez, se volvió a apreciar un aumento del ancho de pico con el incremento de la proporción de rebollo.

Tabla 22 - Resumen TG/DTG de las mezclas de orujo de uva-rebollo en combustión.

% Orujo uva	100	75	50	25	0
DTG _{max} (%/s)	12,53	15,20	15,69	19,81	27,72
T _{peak} (°C)	310	315	318	324	325
PW (°C)	50	58	73	63	65
Char _{db} (%)	9,81	4,53	4,02	4,20	3,72

Como ya aconteciera para las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo, la mayor proporción de orujo de uva provocó un descenso generalizado de la energía de activación en las etapas de mayor intensidad de degradación, es decir, las dos primeras (Tabla 23), debido al mayor contenido en minerales que actúan como catalizadores del orujo de uva.

Tabla 23 - Resultados cinéticos de las mezclas de orujo de uva- rebollo (combustión).

% Orujo de uva	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
0	275-320	59,38	562746	y = -7145,6x - 1,3706	0,9995
	355-400	31,92	66760100	y = -3840,6x - 6,7675	0,9884
	420-465	3,02	2235932357	y = 363,65x - 12,636	0,9963
25	275-320	50,98	2662296	Y = -6134,4x - 3,0773	0,9998
	355-400	15,58	799174585	Y = -1875,3x - 9,9668	0,9988
	440-480	12,16	947287666	Y = -1463,2x - 10,385	0,9972
50	275-320	46,43	6049765	Y = -5587x - 3,9916	0,9997
	355-400	8,45	1819188089	Y = -1016,3x - 11,402	0,9948
	440-480	25,68	278469058	Y = -3090,8x - 8,4129	0,9972
75	270-315	40,54	15916452	Y = -4878,2x - 5,0946	0,9989
	365-410	4,52	2205666166	Y = -543,79x - 12,22	0,9815
	450-495	33,81	114709428	Y = -4068,3x - 7,2512	0,9990
100	240-285	26,06	235046772	y = -3136,5x - 8,2287	0,9931
	365-410	2,27	1899142296	y = -273,4x - 12,758	0,9980
	450-495	27,08	349113608	y = -3259x - 8,586	0,9860

Emisiones asociadas (combustión)

Con respecto a las emisiones de compuestos inorgánicos, se volvió a relacionar el perfil de emisiones de dióxido de carbono con las curvas termogravimétricas ya mencionadas. De este modo (Figura 49), se pasó de dos máximos de emisión para el orujo de uva a un único máximo cada vez más definido cuando el residuo se diluyó con rebollo, lo cual concuerda con la curva DTG ya mencionada.

Para el caso del dióxido de azufre, se observó un único pico independientemente de la proporción de rebollo empleada en la dilución alrededor de los 300 °C, lo cual hace pensar que el mecanismo de emisión de este compuesto es similar en ambos residuos, si bien su intensidad fue algo menor cuanto mayor fue la proporción de rebollo.

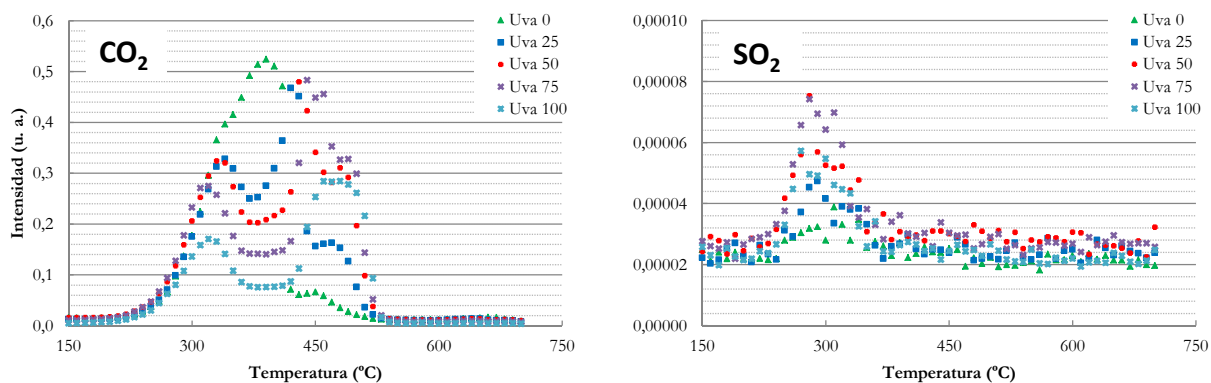


Figura 49 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para las mezclas de orujo de uva y rebollo (combustión).

En la Figura 50 se muestran las emisiones de dióxido de nitrógeno y clorometano. Al igual que en el caso del orujillo de aceituna, se observó un descenso de las emisiones con el descenso en la proporción de orujo de uva, ya que al aportarse rebollo se redujo el contenido en nitrógeno y cloro de las muestras. Este descenso fue más pronunciado en el caso del dióxido de nitrógeno, observándose además un cambio de perfil de emisiones (dándose dos picos solapados para el caso de orujo de uva puro, y pasándose a un único pico (bastante ancho, comenzando a 300 °C) en la primera etapa a medida que se incrementó el rebollo).

También se apreció un descenso de las emisiones de clorometano a mayor proporción de rebollo, posiblemente debido a la reducción de este elemento al añadir rebollo.

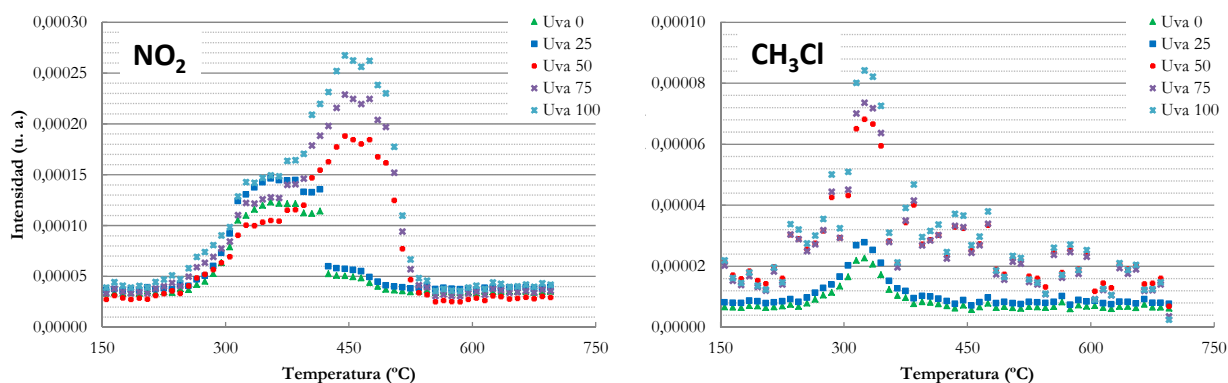


Figura 50 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para las mezclas de orujo de uva y rebollo (combustión).

En el caso de las emisiones orgánicas (Figura 51), cabe destacar la correlación de las emisiones de benceno con los cambios observados en las curvas termogravimétricas, repitiéndose el patrón descrito para el dióxido de carbono (dos máximos para las muestras de orujo de uva puras, pasando a un único pico a medida que se diluía con rebollo).

Con respecto al tolueno, se observa la máxima emisión del mismo en el rango de temperatura asociado con el segundo máximo DTG ya explicado. En todos los casos, las emisiones orgánicas fueron, en términos globales, menores a medida que se empleó la dilución con rebollo.

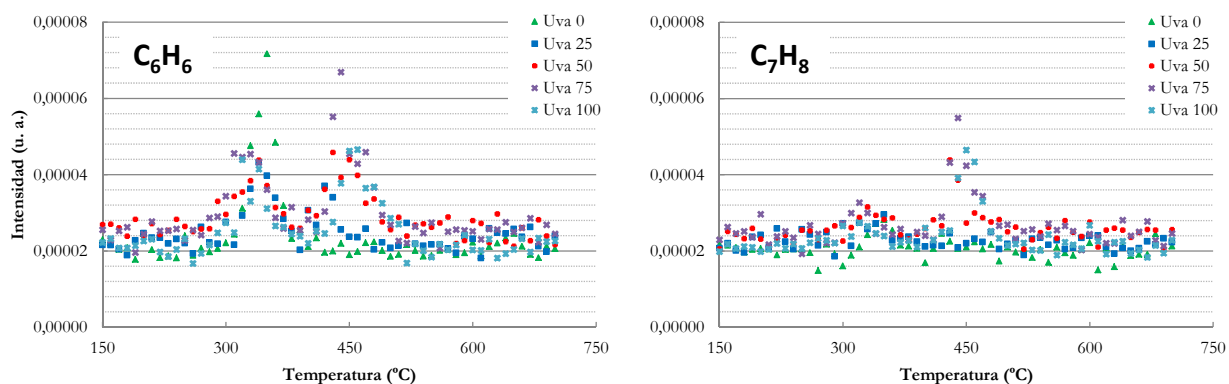


Figura 51 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para las mezclas de orujo de uva y rebollo (combustión).

Termogravimetría (pirólisis)

Para la pirólisis, se observaron resultados similares (Figura 52). Los perfiles termogravimétricos volvieron a mostrar un adelantamiento en la pérdida de peso, teniendo lugar a menor temperatura a mayor proporción de orujo de uva, lo cual puede ser debido al mayor contenido en minerales de este residuo.

Además, se observó una mayor diferencia entre los picos de las curvas DTG para una misma muestra a medida que se añadía más rebollo. Así, se pasó de un máximo a 323 °C con un hombro a 270 °C a otro pico más pronunciado con hombro, pero a mayor temperatura (362 y 290 °C, respectivamente).

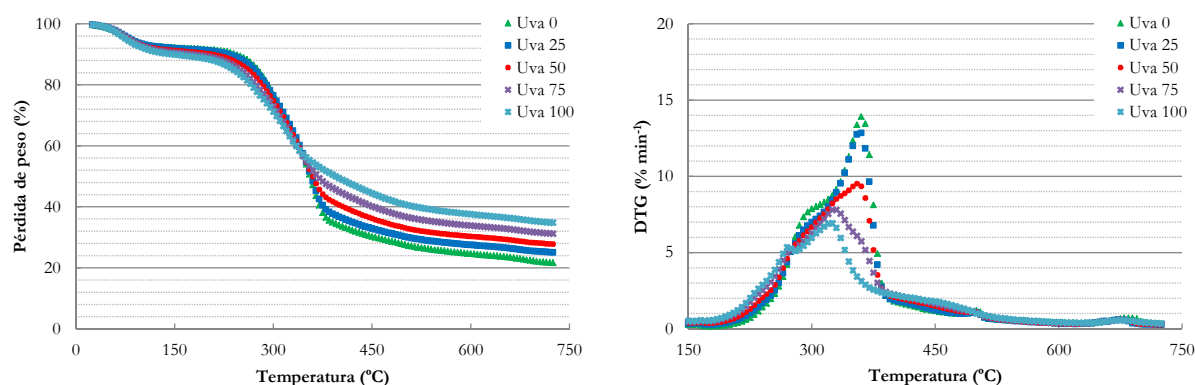


Figura 52 - Curvas TG y DTG de las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).

En este caso, no se observó (Tabla 24), como en los demás casos, una tendencia tan clara de aumento del ancho de pico para las muestras más ricas en rebollo.

Tabla 24 - Resumen TG/DTG de las mezclas de orujo de uva-rebollo en pirólisis.

% Orujo uva	100	75	50	25	0
DTG _{max} (%/s)	6,92	7,806	9,51	12,81	13,95
T _{peak} (°C)	323	330	353	360	362
PW (°C)	91	101	90	87	97
Char _{db} (%)	34,76	31,20	27,93	25,04	21,75

De nuevo, y complementando los razonamientos anteriores, el mayor contenido de orujo de uva estuvo asociado a una reducción de la energía de activación para las etapas de degradación mayoritarias (Tabla 25), tal y como sucedió en la combustión y, paralelamente, en las mezclas de orujillo de aceituna y rebollo.

Tabla 25 - Resultados cinéticos de las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).

% Orujo de uva	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
0	280-325	43,39	14531784	y = -5221,9x - 4,9355	0,9981
	335-380	48,75	5889576	y = -5866,2x - 3,916	0,9948
	420-470	4,86	11242000000	y = 584,74x - 13,776	0,9911
25	280-325	36,80	48447456	y = -4427,8x - 6,3046	0,9998
	335-380	43,31	15584235	y = -5212,1x - 5,0073	0,9910
	420-470	4,12	9275205244	y = 496,15x - 13,748	0,9896
50	280-325	32,22	101554277	y = -3877,6x - 7,1774	0,9999
	335-380	31,26	116342873	y = -3761,3x - 7,3438	0,9871
	440-490	3,33	7196390810	y = 400,66x - 13,708	0,9857
75	280-325	27,58	210240084	y = -3318,7x - 8,0607	0,9992
	335-380	18,11	869260674	y = -2179x - 9,9008	0,9722
	440-490	3,04	146150684	y = 366,36x - 13,769	0,9788
100	280-325	23,58	391498208	y = -2838x - 8,8387	0,9991
	335-380	20,20	662671697	y = -2431,9x - 9,52	0,9794
	440-490	1,64	3351115291	y = 197,32x - 13,652	0,9508

Emisiones asociadas (pirólisis)

Por otra parte, las emisiones inorgánicas volvieron a correlacionarse con las curvas termogravimétricas (Figura 53), especialmente en el caso del dióxido de carbono, donde se apreció el comienzo de las emisiones a menor temperatura para el caso de las muestras más ricas en orujo de uva. Este hecho está relacionado con el adelantamiento de los máximos DTG ya comentados.

Para el dióxido de azufre, hubo un aumento considerable de las emisiones (en forma de un único máximo) en el caso de muestras con alto contenido en orujo de uva (75 y 100 %), mientras que en el resto de los casos no se apreciaron emisiones de ningún tipo.

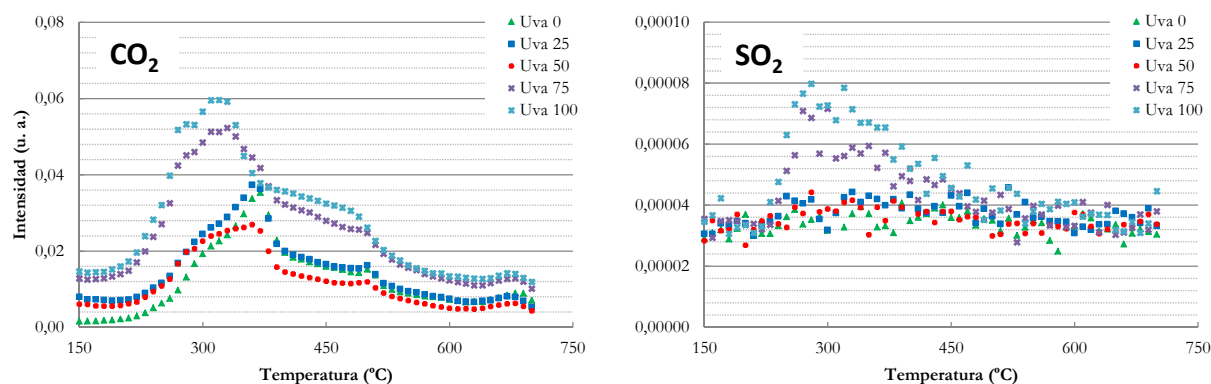


Figura 53 - Emisiones de CO_2 y SO_2 para las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).

Con respecto a las emisiones de dióxido de nitrógeno y clorometano (Figura 54), vuelve a observarse el mismo comportamiento que en la combustión, si bien el descenso de las emisiones al añadir rebollo fue menos significativo, en especial para el caso de clorometano, lo cual podría explicarse por la menor diferencia en el contenido de cloro para orujo de uva y rebollo, con respecto a la existente entre aceituna y rebollo.

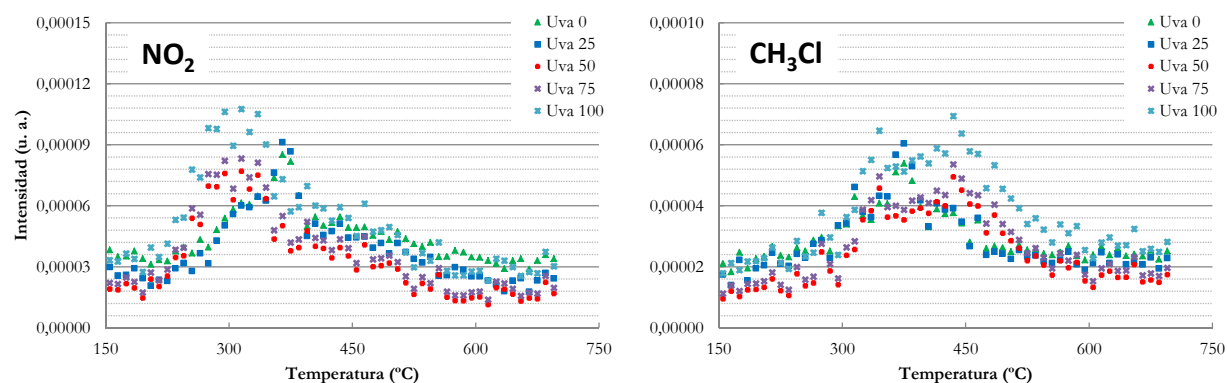


Figura 54 - Emisiones de NO_2 y CH_3Cl para las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).

Finalmente, en lo referente a las emisiones aromáticas, cabe destacar la mayor emisión por parte de orujo de uva en todos los casos, tal como se muestra en la Figura 55. Además, para el caso del tolueno, las emisiones fueron mayores en comparación con la combustión de las mismas muestras, debido a que en presencia de atmósfera oxidante, se favorece la conversión de éste a compuestos orgánicos de menor peso molecular.

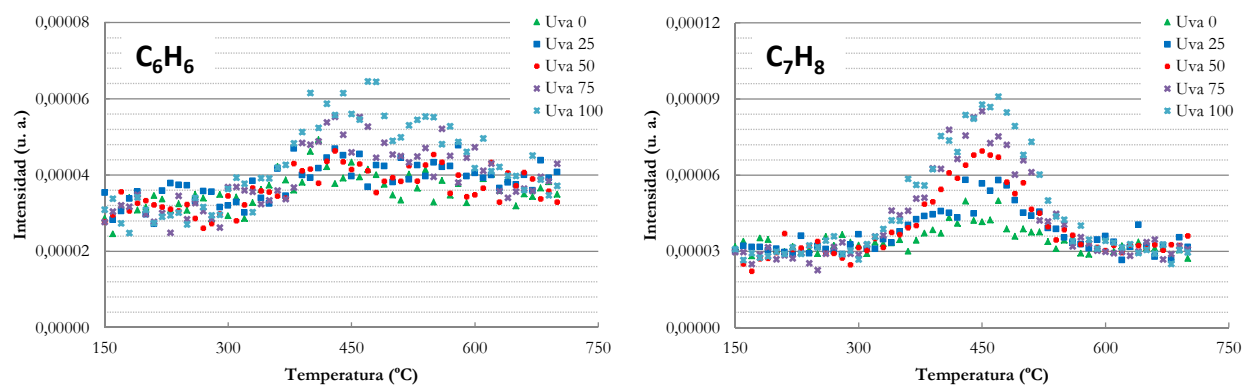


Figura 55 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para las mezclas de orujo de uva y rebollo (pirólisis).

A modo de resumen, la adición de rebollo resultó efectiva en la reducción de los contaminantes emitidos en la combustión y pirólisis tanto de orujo de aceituna como de uva, tal y como ya se apreció en la caracterización de los residuos puros.

Además, la mayor durabilidad del rebollo aporta un valor añadido a las mezclas biomásicas con este residuo forestal, si bien sus peores propiedades energéticas sugieren una relación de compromiso entre residuos más contaminantes pero con mejor rendimiento energético y residuos menos contaminantes pero con peor comportamiento en este aspecto.

6.4 Uso de distintas formas de lavado como pre-tratamiento en biomasa

Dentro de este trabajo de investigación, también se realizó una comparativa de otros pre-tratamientos y su efecto en las características cinéticas y de emisiones aplicados a los residuos biomásicos en estudio. Concretamente, se llevó a cabo, además de la dilución con otro material biomásico menos contaminante, un lavado previo en diferentes condiciones (utilizando un lavado con agua o aplicando adicionalmente ultrasonidos).

Así, el análisis de cenizas arrojó los resultados que se presentan en la Tabla 26. Se observó, de manera general, el descenso de los contenidos de ciertos minerales en estudio, en concreto para los casos de K_2O , ClO , SO_3 y P_2O_5 . Así, el papel catalizador de determinados elementos (como Na y K, que en este caso muestran un gran descenso tras sufrir los pre-tratamientos, en especial para orujo de aceituna y uva, posiblemente debido a la mayor proporción de estos compuestos en las muestras control) es crucial para comprender el efecto que tienen los pre-tratamientos que se estudian en el comportamiento térmico de biomasa (Yang *et al.*, 2006; Eom *et al.*, 2011).

Para aquellos casos donde hubo un aumento de la proporción de minerales tras los pre-tratamientos (como, por ejemplo, para Fe_2O_3), cabe destacar que este incremento fue debido a que

estos resultados son porcentuales. Es decir, tras el descenso generalizado de determinados compuestos hubo, como consecuencia, un mayor valor porcentual de los restantes, tal y como se explicó en el apartado de materiales y métodos.

Tabla 26 - Análisis de cenizas de las muestras con diferentes lavados (expresado en %).

Muestra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	ClO	CaO	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Ace C	3,25	8,90	1,80	9,84	12,64	6,79	11,33	2,72	37,13	0,84
Ace L	1,19	12,97	6,30	27,49	5,38	1,14	20,37	ND	16,83	5,74
Ace US	2,23	9,55	6,12	28,27	4,89	2,33	19,20	ND	20,61	4,96
Uva C	0,49	5,56	1,57	9,95	11,73	1,60	19,79	3,07	34,64	1,58
Uva L	0,58	9,70	4,38	16,40	11,70	0,49	28,26	2,83	17,17	4,61
Uva US	0,60	10,05	5,36	17,27	11,43	0,72	28,10	2,79	18,12	4,52
Reb C	0,26	13,85	2,34	4,62	5,89	1,59	32,44	1,26	22,55	3,11
Reb L	0,42	17,68	2,51	5,84	4,05	0,61	35,08	1,08	16,23	5,75
Reb US	0,86	15,28	2,80	8,01	3,94	0,84	31,35	0,96	14,65	6,60

6.4.1 Lavado de orujillo de aceituna

Termogravimetría (combustión)

En la Figura 56 se presentan los resultados de los análisis termogravimétricos de las muestras control y pre-tratadas para orujillo de aceituna. Como se puede deducir de estas Figuras, la degradación térmica de la muestra control tuvo lugar a menores temperaturas, y la pérdida de masa al final del proceso fue más suave en comparación con las muestras pre-tratadas. Este efecto puede explicarse por el hecho de que ambos pre-tratamientos fueron eficaces a la hora de eliminar compuestos inorgánicos que actúan como catalizadores (Eom *et al.*, 2011; García *et al.*, 2012).

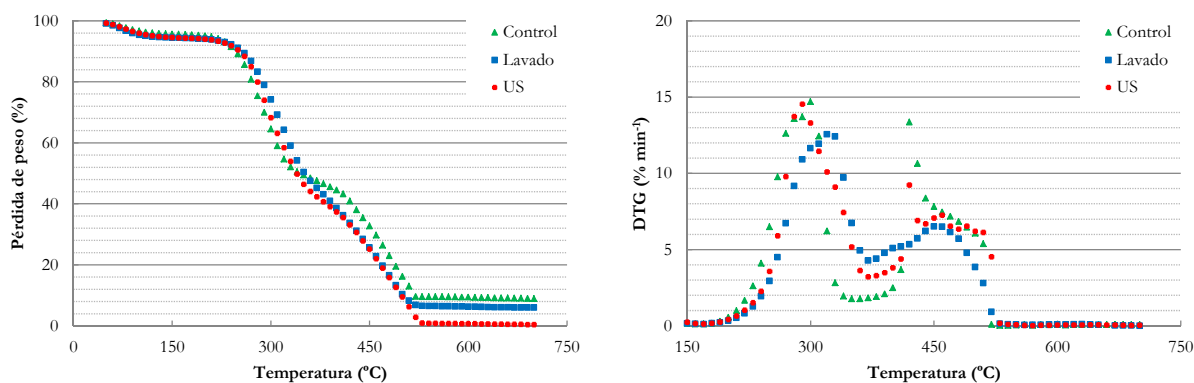


Figura 56 - Curvas TG y DTG de orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (combustión).

La Tabla 27 muestra un resumen de los datos termogravimétricos, donde se puede observar la aparición a mayor temperatura de los máximos de las muestras pre-tratadas, especialmente en el

caso del tratamiento por ultrasonidos, y el mayor ancho de pico de las mismas muestras, que podría relacionarse con un aumento en la proporción de lignina (unido al menor contenido en catalizadores) en estos casos (García *et al.*, 2012).

Tabla 27 - Resumen TG/DTG de los diferentes pre-tratamientos de orujillo de aceituna en combustión.

Muestra	Control	Lavado	US
DTG _{max} (%/s)	12,85	14,53	12,56
T _{peak} (°C)	291	292	320
PW (°C)	65	79	82
Char _{db} (%)	4,25	5,987	0,45

Como consecuencia de los pre-tratamientos empleados, se obtuvo, de manera general, un aumento de la energía de activación para una misma etapa de las seleccionadas tras el empleo de pre-tratamientos (Tabla 28).

Esto pudo ser debido a la efectividad de los lavados en la eliminación de algunos compuestos que forman parte de la biomasa y que actúan como catalizadores (Yang *et al.*, 2006; Eom *et al.*, 2011). Así, la ausencia de estos catalizadores provocó un incremento en la energía de activación. Además, el efecto se mantiene para todas las etapas del proceso.

Tabla 28 - Resultados cinéticos para orujillo de aceituna y sus pre-tratamientos (combustión).

Muestra	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
Control	235-280	38,97	18668649	y = -4689,7x - 5,2935	0,9913
	350-395	1,69	2874048536	y = 203,01x - 13,47	0,9950
	410-455	15,45	1274537192	y = -1859,6x - 10,442	0,9951
Lavado	260-300	57,29	867595	y = -6893,6x - 1,8394	0,9989
	360-400	12,11	1446958786	y = -1456,8x - 10,813	0,9988
	420-470	43,83	24589712	y = -5273,8x - 5,4516	0,9826
Ultrasonidos	270-310	61,52	323561	y = -7402,8x - 0,7818	0,9894
	380-420	8,32	2066838402	y = -1001,8x - 11,544	0,9542
	440-470	29,30	201199965	y = -3525,5x - 7,9563	0,9912

Por otra parte, se debe tener en cuenta que, durante la degradación térmica, el tamaño de partícula puede ser determinante, haciendo que la pérdida de peso sea mayor a medida que el tamaño de partícula es menor, al mejorarse los fenómenos de transporte de calor inter e intraparticular. En el caso del tratamiento por ultrasonidos, y dependiendo del nivel de energía, se pueden obtener diferentes tamaños de partícula (González-Fernández *et al.*, 2012). Así, tras los

lavados llevados a cabo, las partículas de menor tamaño pasaron al agua de lavado, teniendo las muestras pre-tratadas una mayor proporción relativa de partículas de mayor tamaño en comparación con las muestras control.

Por otra parte, estudios previos relacionan el lavado de ultrasonidos con la ruptura de los enlaces C-H en las moléculas de lignina (García *et al.*, 2012).

A partir de los resultados obtenidos se encontró que el máximo de la curva DTG se retrasó para el caso de los pre-tratamientos. Este fenómeno podría explicarse gracias a la mayor cantidad de contenido mineral de la muestra control, teniendo también en consideración el papel del posible menor tamaño partícula en comparación con la biomasa pre-tratada, en este caso. Estos resultados concuerdan con el trabajo de otros autores, donde el uso de tratamientos de lavado y ultrasonidos retrasaron los máximos DTG (González *et al.*, 2009).

Los rangos de degradación térmica de celulosa, hemicelulosa y lignina son conocidos, siendo 250-500, 350 y 250-900 °C, respectivamente (González *et al.*, 2009). En el caso de los tratamientos de lavado y ultrasonidos, se puede observar un hombro a 280-300 °C. Este hombro se ha relacionado con una mayor proporción de hemicelulosa. Sin embargo, podría no esperarse un incremento en la fracción de hemicelulosa tras la aplicación de ultrasonidos. Este efecto podría estar relacionado a una mayor cantidad relativa de celulosa modificada estructuralmente. Existen también evidencias de la solubilización de compuestos hemicelulósicos tras el lavado con ultrasonidos (García *et al.*, 2012), con lo cual aumentaría la proporción relativa de lignina en caso de lavar las muestras.

Emisiones asociadas (combustión)

Con respecto a la emisión de dióxido de carbono (Figura 57), se encontraron algunas similitudes en comparación con el perfil observado en DTG (Figura 56). En primer lugar, se observan dos picos durante prácticamente todo el proceso de pirólisis (de 250 a 500 °C). No obstante, estos picos presentan un valle menos pronunciado entre ellos para las muestras pre-tratadas. Este comportamiento fue bastante similar al encontrado en las curvas DTG ya comentadas. Por lo tanto, gran parte del razonamiento allí expuesto puede aplicarse en este caso. Es decir, con los pre-tratamientos hubo una pérdida de hemicelulosa y una ganancia relativa en lignina.

Por otra parte, se encontraron ligeras diferencias entre la muestra control y las pre-tratadas con respecto a la emisión de dióxido de azufre, como se puede observar en la Figura 57. De esta forma,

la reducción de compuestos sulfurados ya observada en el análisis de las cenizas concuerda con esta apreciación.

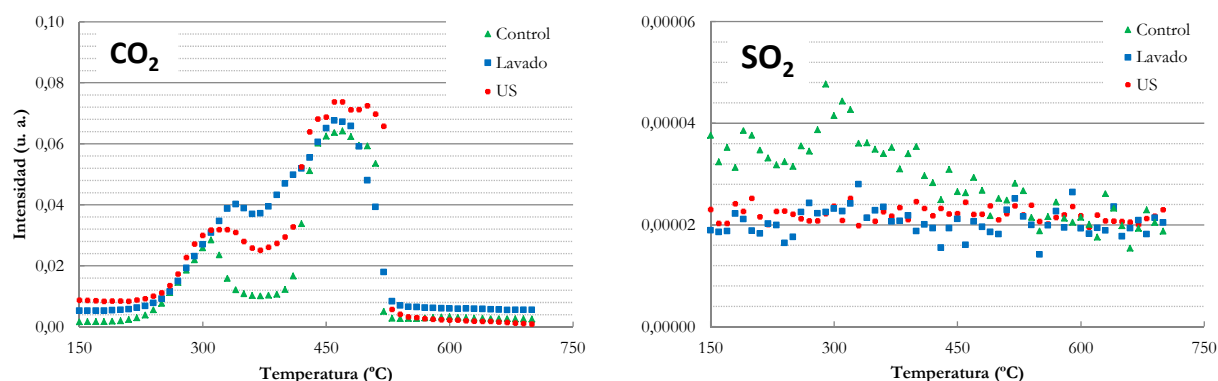


Figura 57 - Emisiones de dióxido de carbono y azufre para orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (combustión).

Con respecto al dióxido de nitrógeno (Figura 58), se vuelve a apreciar la menor resolución (es decir, el valle menos pronunciado) de los dos máximos de emisión tras la aplicación de los lavados, al igual que en el caso del dióxido de carbono, sugiriéndose las mismas causas que entonces (mayor ganancia relativa de lignina en los lavados). Para el clorometano (Figura 58), se obtuvo un descenso de las emisiones tras el lavado con ambas técnicas, lo cual concuerda con el menor contenido de compuestos de cloro en el análisis de cenizas.

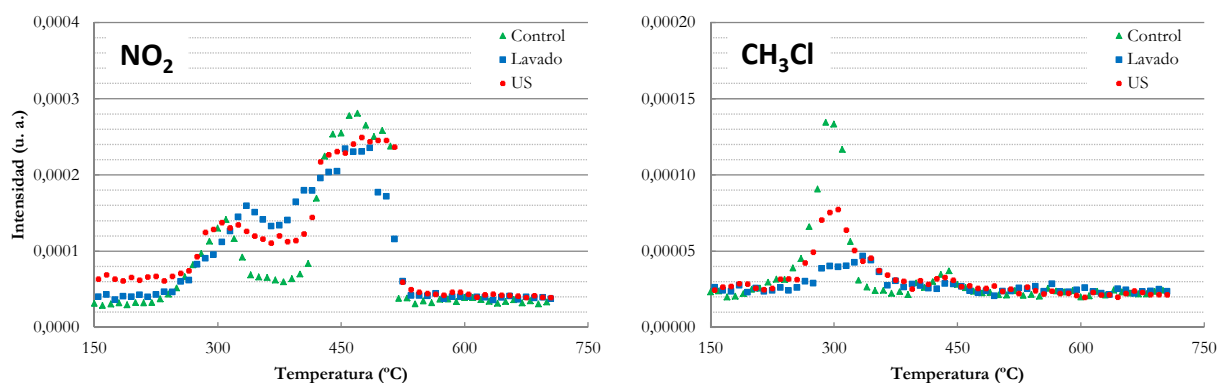


Figura 58 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (combustión).

Finalmente, y en lo que respecta a los compuestos orgánicos emitidos en estudio, las emisiones se redujeron prácticamente al completo tras el lavado de las muestras (Figura 59). Así, los pre-tratamientos empleados fueron eficaces en la reducción de este tipo de contaminantes.

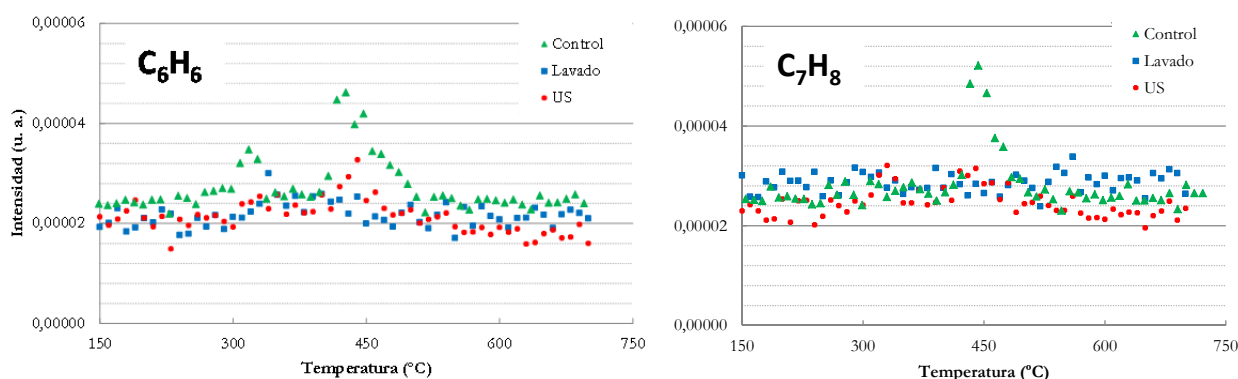


Figura 59 - Emisiones de benceno (C₆H₆) y tolueno (C₇H₈) para orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (combustión).

Termogravimetría (pirólisis)

Con respecto a la pirólisis, cabe destacar que los máximos DTG vuelven a retrasarse a mayor temperatura para el caso de la muestra de orujillo de aceituna sometida a lavado y ultrasonidos, debido al menor contenido mineral de catalizadores (Eom *et al.*, 2011) así como a la mayor fracción de lignina, debido a la menor fracción de hemicelulosa, como se detalla en la Figura 60:

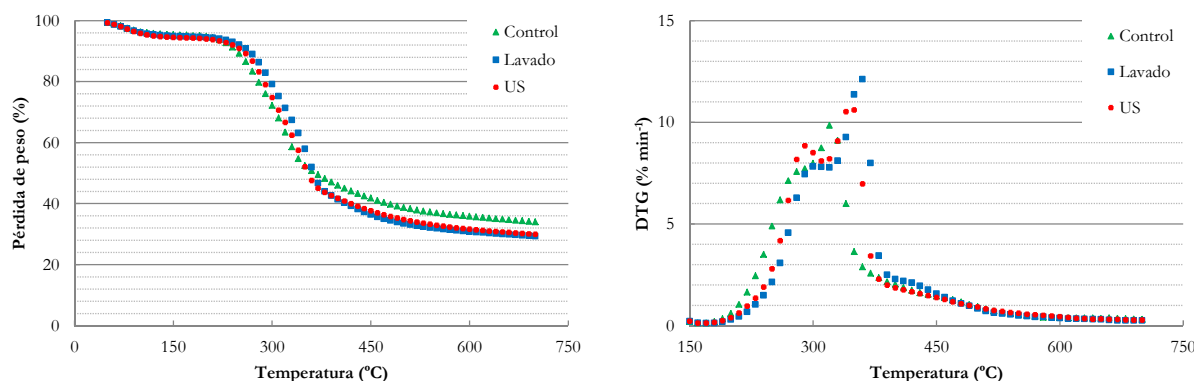


Figura 60 - Curvas TG y DTG de orujillo de aceituna tras el empleo de pre-tratamientos (pirólisis).

Adicionalmente, también se observaron mayores anchos de pico para las muestras pre-tratadas (Tabla 29), como en el caso de la combustión de las muestras de orujillo pre-tratadas. Así, los rangos en los que se mueven las temperaturas de pico son equiparables a otros residuos lignocelulósicos encontrados en la literatura (Eom *et al.*, 2011).

Tabla 29 - Resumen TG/DTG de los diferentes pre-tratamientos para orujillo de aceituna en pirólisis.

Muestra	Control	Lavado	US
DTG _{max} (%/s)	9,52	12,12	10,61
T _{peak} (°C)	321	359	351
PW (°C)	84	97	90
Char _{db} (%)	31,92	29,95	28,43

Como viene siendo habitual, muchos de los efectos observados en combustión tuvieron su equivalencia en la pirólisis, también para los datos cinéticos. Así, se observó un incremento en la energía de activación para los mismos rangos de temperaturas seleccionados, tras el lavado y tratamiento de ultrasonidos (Tabla 30).

El hecho de que se tengan energías de activación mayores y similares para las muestras lavadas y sometidas a ultrasonidos apunta a una efectividad similar, por parte de ambas técnicas, a la hora de retirar compuestos minerales de las muestras en estudio.

Tabla 30 - Resultados cinéticos para los diferentes pre-tratamientos de orujillo de aceituna (pirólisis).

Muestra	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
Control	280-320	34,90	51656143	y = -4200,2x - 6,4215	0,9982
	350-390	2,59	2065899601	y = -312,03x - 12,71	0,9004
	475-520	6,66	25315000000	y = 801,06x - 14,273	0,9918
Lavado	290-330	48,23	4516893	y = -5804x - 3,6613	0,9970
	340-380	55,08	1361089	y = -6628,7x - 2,3289	0,9872
	420-470	8,35	1143404519	y = -1004,8x - 10,949	0,9961
Ultrasonidos	280-320	50,53	2317057	y = -6080,1x - 2,9473	0,9939
	340-380	36,61	25954958	y = -4405,2x - 5,6856	0,9308
	420-470	5,78	1264413618	y = -695,16x - 11,418	0,9996

Emisiones asociadas (pirólisis)

Asimismo, las curvas termogravimétricas guardan una gran relación con las emisiones de ciertos contaminantes. En concreto, para el dióxido de carbono (Figura 61), se observa la emisión de éste a mayores temperaturas en el caso de las muestras lavadas y sometidas a ultrasonidos, en concordancia con las curvas TGA.

Para el dióxido de azufre (Figura 61), se puede apreciar una mayor emisión de este contaminante en las muestras control. Cabe recordar que el contenido de azufre para las muestras lavadas y ultrasonificadas se redujo considerablemente, tal y como se mostró en la Tabla 26.

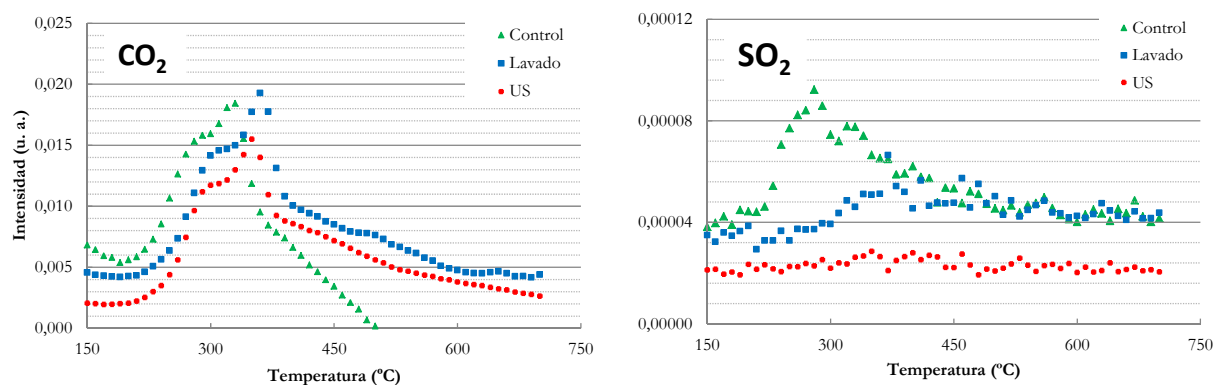


Figura 61 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para orujillo de aceituna tras el empleo de pre-tratamientos (pirólisis).

De nuevo, y tal como se muestra en la Figura 62, se dieron efectos similares para las emisiones de dióxido de nitrógeno y clorometano tras la aplicación de los lavados, posiblemente debido a la extracción de nitrógeno y cloro de las materias primas.

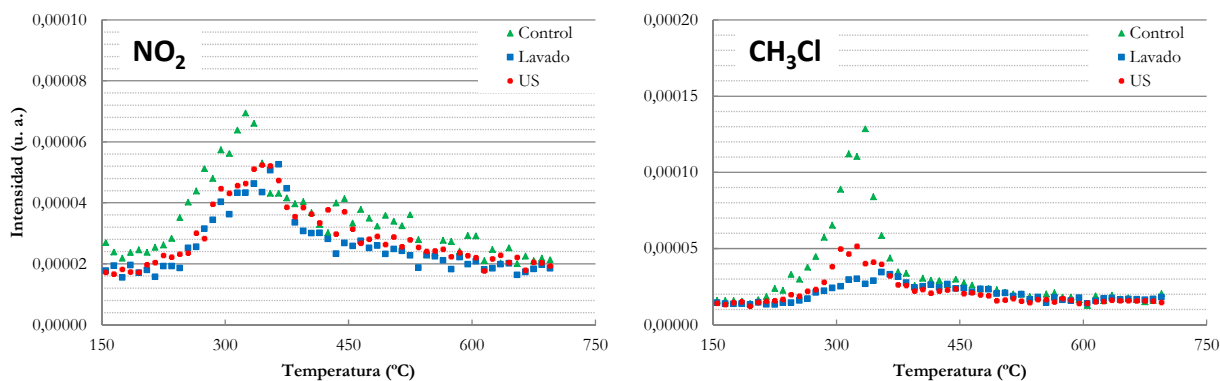


Figura 62 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para orujillo de aceituna con diferentes pre-tratamientos (pirólisis).

En referencia a los compuestos orgánicos emitidos, representados en la Figura 63, se puede ver una mayor reducción de las emisiones, en especial para el caso del tratamiento de ultrasonidos. No obstante, aquí la reducción de las emisiones no fue total por parte de los lavados, posiblemente debido a la mayor emisión asociada a la pirólisis por parte de estos contaminantes, por no darse una combustión completa como en el experimento equivalente llevado a cabo durante la combustión de la biomasa estudiada.

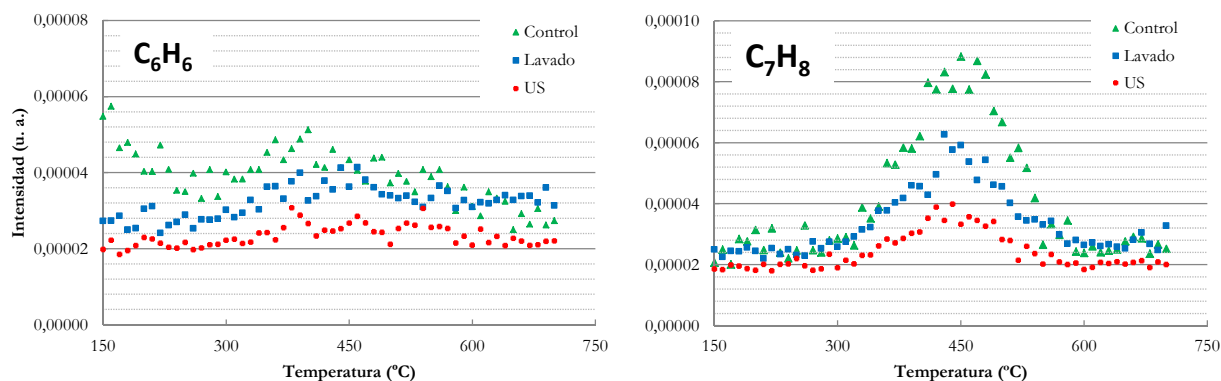


Figura 63 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para orujillo de aceituna tras el uso de pre-tratamientos (pirólisis).

6.4.2 Lavado de orujo de uva

Termogravimetría (combustión)

En el caso del orujo de uva y sus respectivos pre-tratamientos (lavado y ultrasonidos), cabe destacar, en el caso de la combustión, cómo las curvas termogravimétricas se suavizan tras lavar y ultrasonicar la muestra, tal y como se recoge en la Figura 64.

Así, los máximos DTG se ven reducidos en el caso de las muestras Lavado y US, siendo éstos más acentuados para el caso de la muestra control. Este hecho podría ser atribuido a la mayor pérdida de celulosa y hemicelulosa (responsables de los picos definidos) y, en consecuencia, una mayor ganancia relativa de la lignina (la cual reacciona en un gran rango de temperaturas y, por lo tanto, es tendente a suavizar el "valle" presente entre los dos máximos) (García *et al.*, 2012).

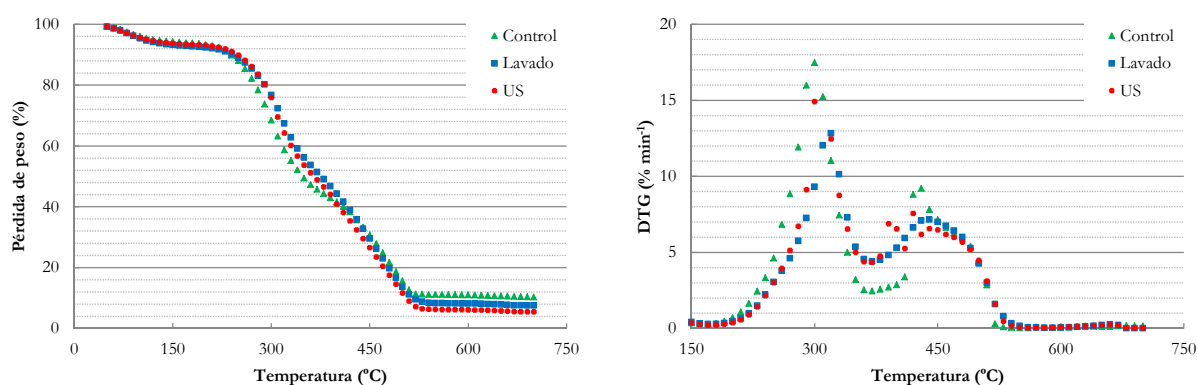


Figura 64 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para orujo de uva tras pre-tratamientos (combustión).

La Tabla 31 refleja lo comentado anteriormente, con un mayor ancho de pico para los residuos pre-tratados (incrementándose en aproximadamente 25-30 °C a partir de la muestra control) debido al mayor enriquecimiento relativo en lignina, la cual descompone térmicamente en un

mayor rango de temperaturas y consecuentemente es responsable de que los máximos DTG sean más amplios. También se observa, como era de esperar para los pre-tratamientos, un aumento en las temperaturas de pico por el menor contenido en minerales.

Tabla 31 - Resumen de los datos TG/DTG de los diferentes pre-tratamientos para la combustión de orujo de uva.

Muestra	Control	Lavado	US
DTG _{max} (%/s)	12,53	12,45	14,91
T _{peak} (°C)	310	319	320
PW (°C)	50	78	76
Char _{db} (%)	9,81	7,54	5,48

Con respecto a la cinética de la combustión de orujo de uva con los diferentes pre-tratamientos (Tabla 32), cabe destacar el aumento de la energía de activación tras el uso de los mismos, si bien el aumento no fue tan marcado como sucedió con el orujillo de aceituna.

Este hecho podría sugerir una menor efectividad en la retirada de minerales (que actúan como catalizadores y por tanto reducen la energía de activación) por parte de los lavados y tratamientos de ultrasonidos.

Tabla 32 - Resultados cinéticos para los diferentes pre-tratamientos de orujo de uva (combustión).

Muestra	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
Control	240-280	26,06	235046772	y = -3136,5x - 8,2287	0,9931
	370-410	2,27	1899142296	y = -273,4x - 12,758	0,9980
	450-490	27,08	349113608	y = -3259x - 8,586	0,9860
Lavado	240-280	28,44	225332590	y = -3422,6x - 8,0992	0,9942
	370-410	15,55	1145760747	y = -1871,7x - 10,329	0,9966
	450-490	42,90	30306900	y = -5162,9x - 5,6819	0,9931
Ultrasonidos	240-280	31,87	127399097	y = -3835,3x - 7,4151	0,9912
	370-410	17,91	816684879	y = -2155,4x - 9,8493	0,9879
	450-490	38,78	51963228	y = -4667,2x - 6,322	0,9929

Emisiones asociadas (combustión)

Como consecuencia de lo anteriormente explicado, se observó un comportamiento similar en el perfil de emisión de dióxido de carbono, con picos muy definidos para la muestra control y picos más suaves (prácticamente uno de ellos es el hombro del otro) para las muestras lavadas y ultrasonificadas (Figura 65).

Para el dióxido de azufre (Figura 65), se observaron diferencias entre los pre-tratamientos y la muestra control, manifestándose la reducción (más moderada que para el lavado de orujillo de aceituna) de compuestos de azufre en el análisis de ceniza (Tabla 26).

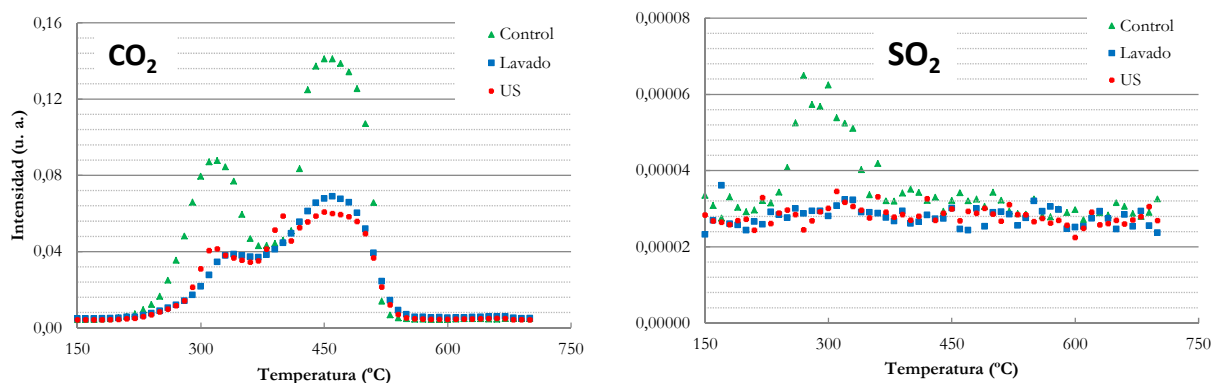


Figura 65 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para orujo de uva tras pre-tratamientos (combustión).

Al igual que con los contaminantes anteriores, se da un descenso más moderado de las emisiones de dióxido de nitrógeno y clorometano tras el lavado de orujo de uva (Figura 66), siendo especialmente significativo para el caso de este último, posiblemente asociado al menor contenido de sales de cloro encontradas en las cenizas para la muestra control, lo cual haría que la eliminación de estos elementos fuese menos acusada que en el caso de orujillo de aceituna.

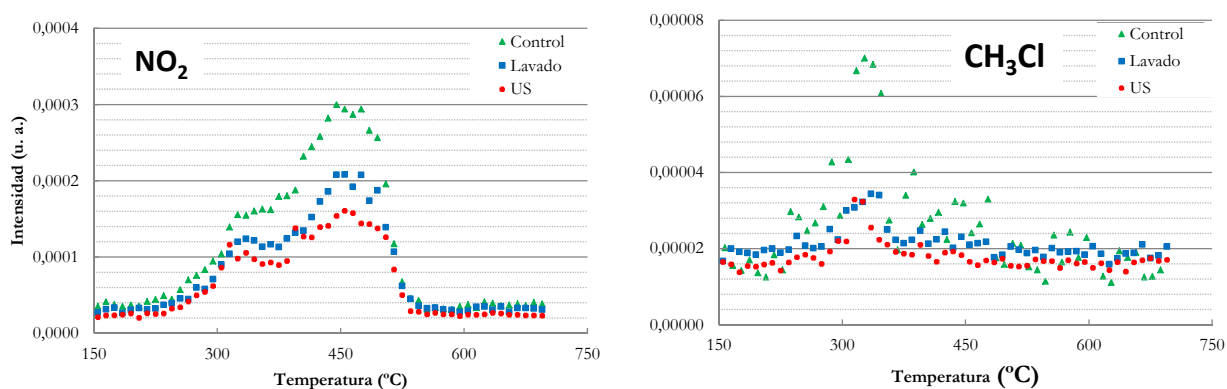


Figura 66 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para orujillo de uva con diferentes pre-tratamientos (combustión).

En lo que respecta a las emisiones aromáticas (Figura 67), se tiene un perfil similar al observado para las curvas DTG, reduciéndose considerablemente las emisiones de estos contaminantes tras el uso de los pre-tratamientos, independientemente de la naturaleza de los mismos.

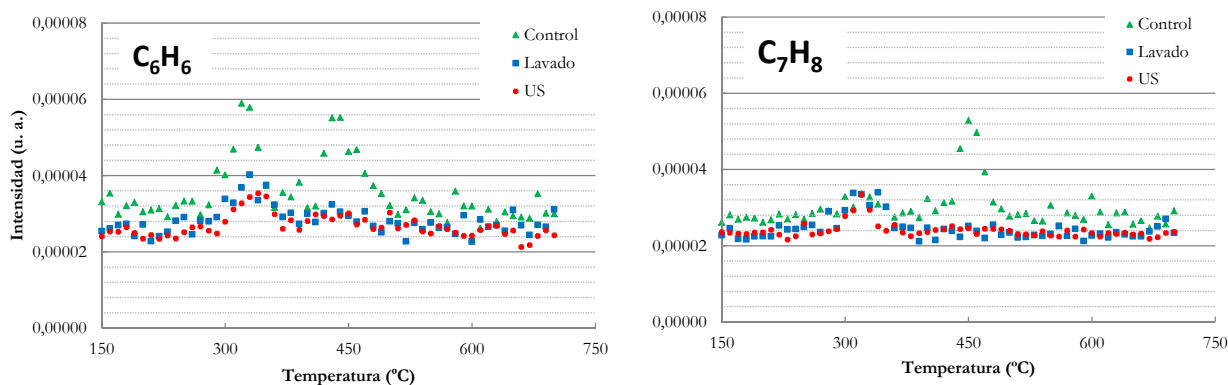


Figura 67 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para orujo de uva tras pre-tratamientos (combustión).

Termogravimetría (pirólisis)

Para la pirólisis de las muestras de orujo de uva, se tiene un comportamiento similar al ya explicado anteriormente. De este modo, los máximos DTG se retrasan tras el lavado y el tratamiento de ultrasonidos, y los perfiles termogravimétricos se suavizan (Figura 68).

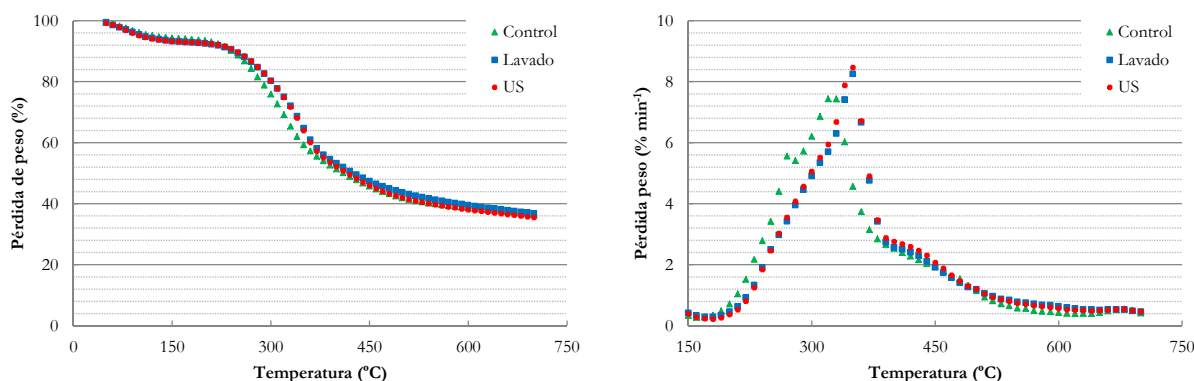


Figura 68 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para orujo de uva tras pre-tratamientos (pirólisis).

Asimismo, se pusieron de manifiesto las mayores temperaturas y anchos de pico (Tabla 33), como en los casos anteriores.

Tabla 33 - Resumen de los datos TG/DTG para los pre-tratamientos aplicados a orujo de uva en pirólisis.

Muestra	Control	Lavado	US
DTG _{max} (%/s)	6,92	8,25	8,46
T _{peak} (°C)	323	349	351
PW (°C)	91	104	107
Char _{db} (%)	34,76	35,47	34,46

De nuevo, los resultados cinéticos (Tabla 34) mostraron un buen ajuste al ser considerado el proceso de primer orden, dándose un aumento moderado de la energía de activación para las etapas equivalentes para las muestras lavadas y sometidas a ultrasonidos, como sucedió en la combustión de orujo de uva. Por lo tanto, los razonamientos dados entonces pueden ser de aplicación en este caso.

Tabla 34 - Resultados cinéticos para los diferentes pre-tratamientos de orujo de uva (pirólisis).

Muestra	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
Control	260-300	23,58	391498208	y = -2838x - 8,8387	0,9991
	310-350	20,20	662671697	y = -2431,9x - 9,52	0,9794
	430-470	1,64	3351115291	y = 197,32x - 13,652	0,9508
Lavado	260-300	28,80	148098588	y = -3466x - 7,6669	0,9985
	310-350	38,06	28696260	y = -4579,5x - 5,7472	0,9952
	430-470	10,11	1333584904	y = -1216,1x - 10,912	0,9974
Ultrasonidos	260-300	31,04	103824828	y = -3735,3x - 7,2369	0,9990
	310-350	40,25	20003582	y = -4843x - 5,3304	0,9955
	430-470	11,76	1160330109	y = -1415,5x - 10,621	0,9982

Emisiones asociadas (pirólisis)

En el caso de las emisiones de dióxido de carbono, se tienen perfiles muy similares a las curvas DTG, con emisiones de las muestras control a menor temperatura, en comparación con las muestras pre-tratadas (Figura 69). Este hecho es atribuido, como ya se comentó con anterioridad, al mayor contenido mineral de la muestra control, que puede actuar como catalizador en el proceso de descomposición térmica. Para el óxido de azufre, se volvió a observar una reducción tras los lavados, similar a la encontrada en la combustión.

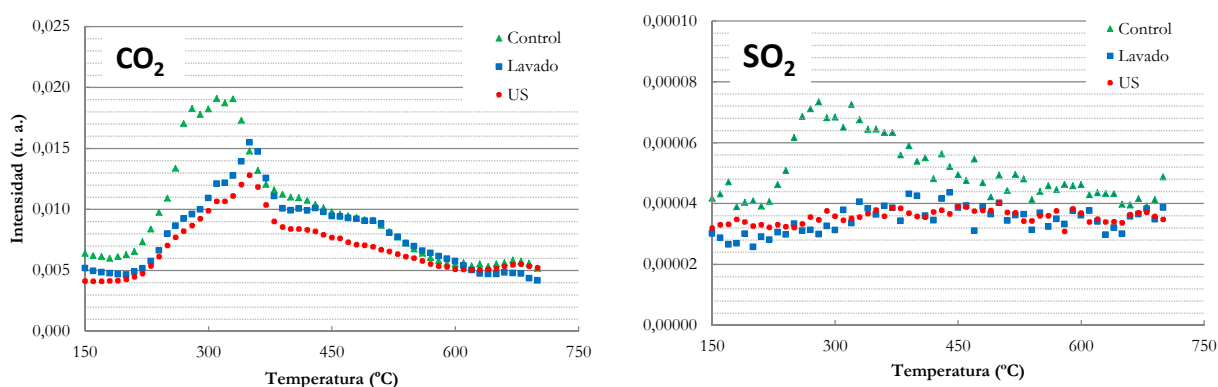


Figura 69 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para orujo de uva tras pre-tratamientos (pirólisis).

Otra vez, y como se comentó para la combustión de orujo de uva, las diferencias observadas en las emisiones de clorometano tras los lavados fueron menores en comparación con el orujillo de aceituna, posiblemente por el menor contenido en las muestras control de los precursores de estos contaminantes, tal y como se apreció en el contenido de óxido de cloro en las cenizas (Figura 70). Igualmente, la reducción de las emisiones de óxido de nitrógeno fue notable tras la aplicación de ambos pre-tratamientos.

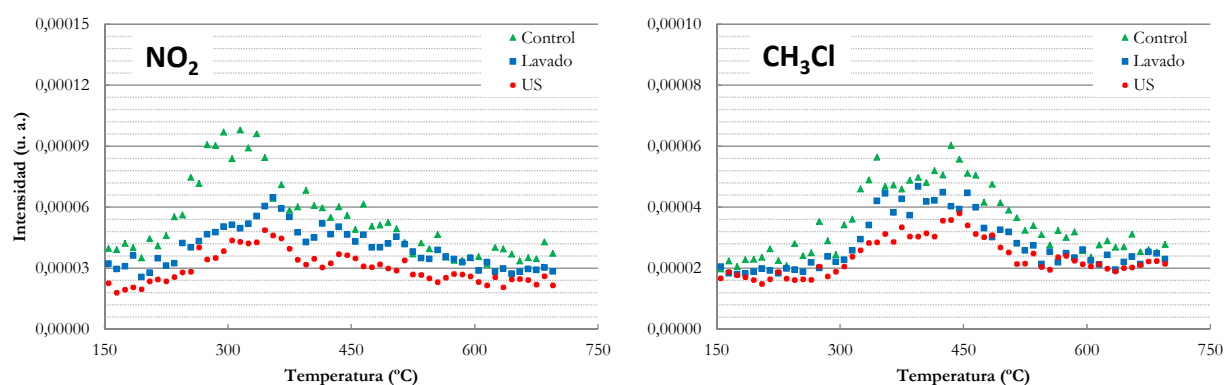


Figura 70 - Emisiones de NO_2 y CH_3Cl para orujo de uva con diferentes pre-tratamientos (pirólisis).

Las emisiones de benceno y tolueno durante la pirólisis de orujo de uva (Figura 71) volvieron a mostrar resultados similares a los ya explicados en combustión, si bien la reducción de contaminantes fue menos pronunciada, siendo el tratamiento de ultrasonidos el más efectivo para la reducción de los contaminantes orgánicos en estudio.

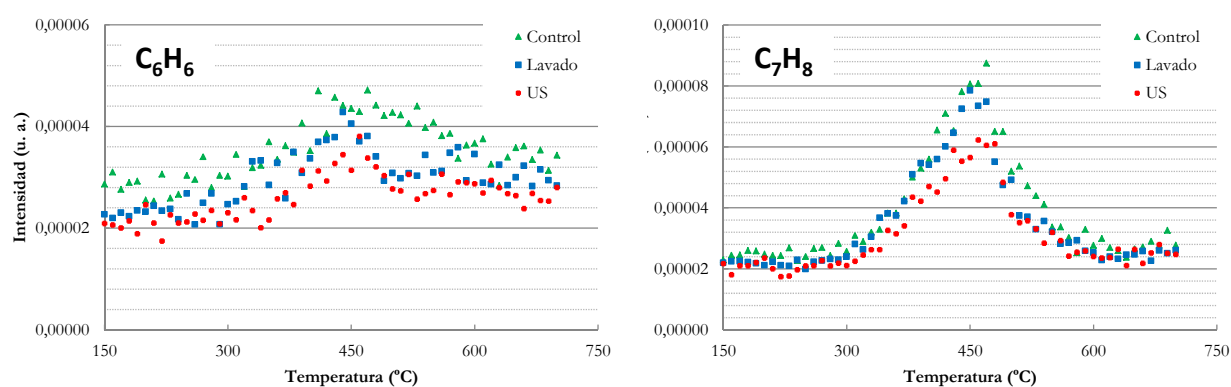


Figura 71 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para orujo de uva tras pre-tratamientos (pirólisis).

6.4.3 Lavado de rebollo

Termogravimetría (combustión)

Para las muestras de rebollo en combustión, se tuvieron las curvas termogravimétricas que se recogen en la Figura 72. Como puede apreciarse, los pre-tratamientos volvieron a mostrar unos perfiles más suaves que en el caso de la muestra control, siendo el mayor enriquecimiento relativo en lignina y empobrecimiento en determinados catalizadores su posible causa, como ya se explicó con anterioridad.

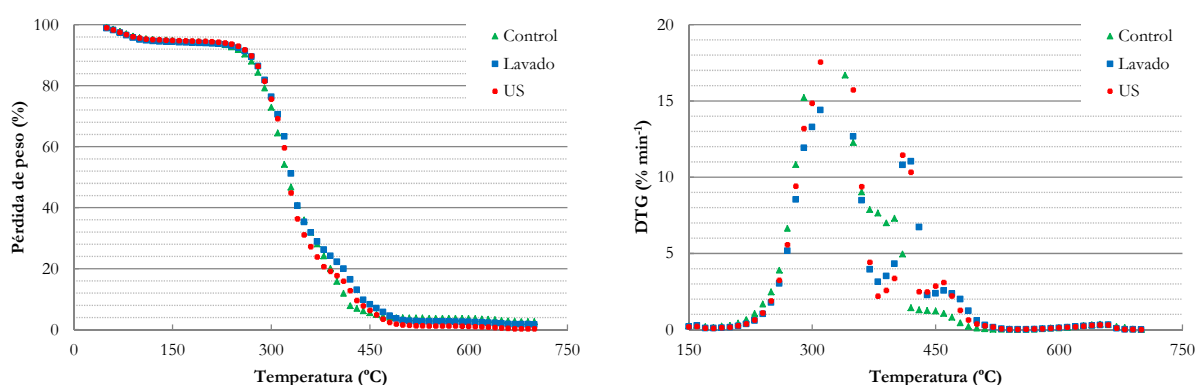


Figura 72 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para rebollo tras pre-tratamientos (combustión).

Así, no se observaron diferencias tan claras como en los residuos de aceituna y uva, posiblemente debido al hecho de que los pre-tratamientos no tuvieron una efectividad de lavado tan destacada por ser el rebollo el residuo con menor contenido en minerales.

No obstante, se apreció un hombro en el pico máximo de la curva DTG de rebollo que pasa a ser dos máximos bien definidos para las muestras lavadas y sometidas a ultrasonidos, debido a la menor proporción en hemicelulosa para estas últimas, afectando así a la descomposición térmica (González *et al.*, 2009).

Además, se volvieron a diferenciar las curvas termogravimétricas relacionadas con los pre-tratamientos como se observa en la Tabla 35. Las temperaturas y anchos de pico volvieron a ser mayores para los tratamientos de lavado y ultrasonidos, si bien de forma menos destacada que en casos anteriores.

Tabla 35 - Resumen TG/DTG para los pre-tratamientos aplicados a rebollo en combustión.

Muestra	Control	Lavado	US
DTG _{max} (%/s)	16,69	14,39	17,54
T _{peak} (°C)	330	335	340
PW (°C)	78	82	93
Char _{db} (%)	3,72	0,25	0,26

Para los datos cinéticos, se observaron energías de activación del mismo orden de otras biomásas similares encontradas en la bibliografía (White *et al.*, 2011), teniéndose unos buenos ajustes para las ecuaciones cinéticas utilizadas en este trabajo (Tabla 36).

Una vez más, se tuvo un incremento en la energía de activación tras el tratamiento de lavado o ultrasonidos del rebollo.

Tabla 36 - Resultados cinéticos para las muestras pre-tratadas de rebollo (combustión).

Muestra	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
Control	280-320	59,38	562746	$y = -7145,6x - 1,3706$	0,9995
	360-400	31,92	66760100	$y = -3840,6x - 6,7675$	0,9884
	420-460	3,02	2235932357	$y = 363,65x - 12,636$	0,9963
Lavado	280-320	71,85	485583	$y = -8646,2x + 1,0325$	0,9987
	360-400	14,28	772890837	$y = -1718,3x - 10,021$	0,9871
	440-480	26,43	151464690	$y = -3180,3x - 7,7754$	0,9878
Ultrasonidos	280-320	79,11	2552644	$y = -9519,6x + 2,5958$	0,9987
	360-400	26,36	131957732	$y = -3171,5x - 7,6403$	0,9891
	440-480	32,95	61157867	$y = -3965,3x - 6,6479$	0,9865

Emisiones asociadas (combustión)

La emisión de dióxido de carbono (Figura 73), aún no ajustándose al perfil DTG de forma tan evidente como en los casos anteriores, sí mostró similitudes con los mismos, siendo la emisión de este contaminante a menor temperatura y en mayor intensidad para el caso de la muestra control.

Con respecto al dióxido de azufre, a pesar de no mostrarse una reducción de compuestos de azufre tal y como se observó en la Tabla 26 para las muestras tratadas, sí presentó una reducción en las emisiones de este compuesto.

Este hecho puede ser debido a la heterogeneidad de las muestras, cuyas variaciones pueden afectar considerablemente a las emisiones, por otra parte muy bajas, de dióxido de azufre.

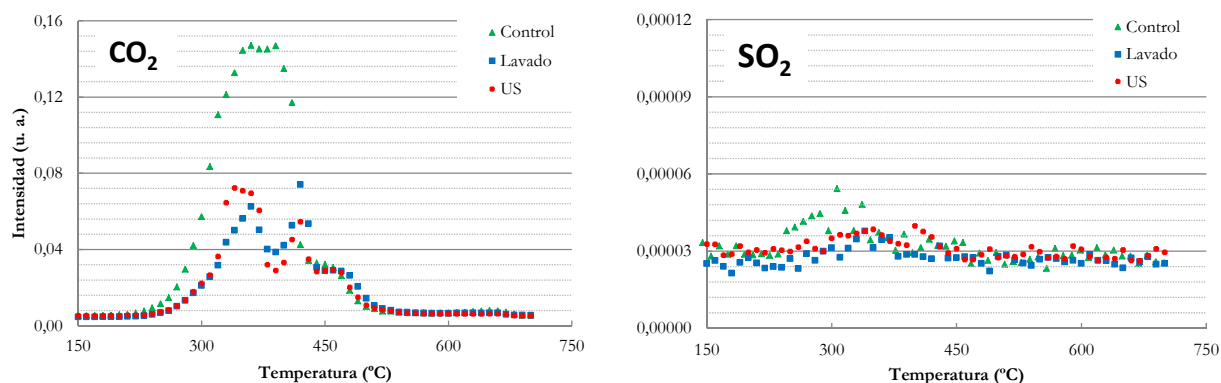


Figura 73 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para rebollo tras pre-tratamientos (combustión).

En el caso del dióxido de nitrógeno y clorometano (Figura 74), llama la atención la mayor reducción de las emisiones tras la aplicación de los lavados, en comparación con el orujo de uva, ya que se encontraron reducciones comparables en los precursores de estos contaminantes (nitrógeno elemental y óxido de cloro en ceniza).

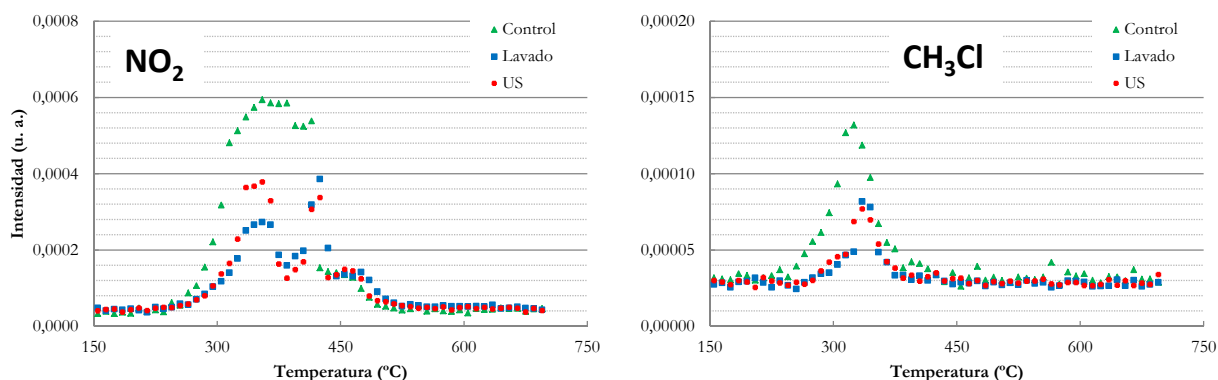


Figura 74 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para rebollo con diferentes pre-tratamientos (combustión).

Para los compuestos aromáticos (benceno y tolueno, Figura 75), se observó, como en todos los casos expuestos previamente, un descenso de las emisiones tras llevarse a cabo los pre-tratamientos en el rebollo, si bien estas diferencias fueron menos acusadas en comparación con las emisiones inorgánicas.

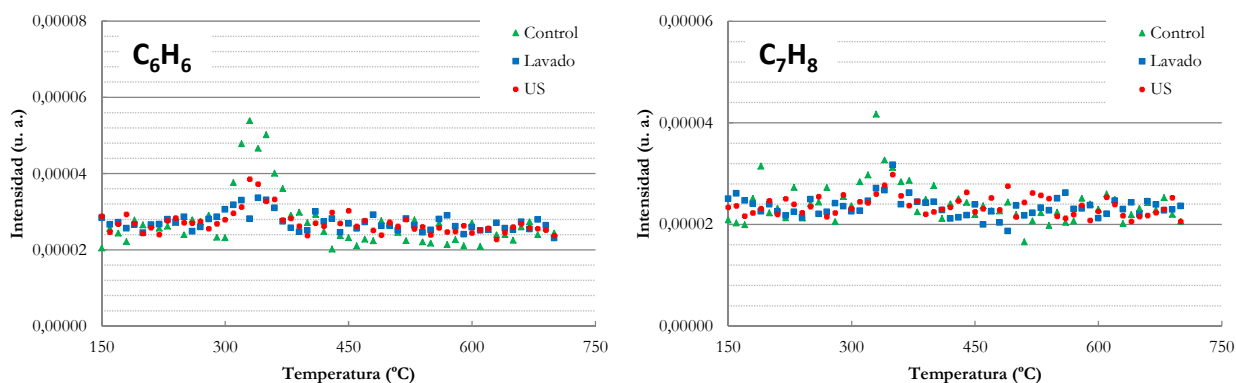


Figura 75 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para rebollo tras pre-tratamientos (combustión).

Termogravimetría (pirólisis)

Finalmente, se procede a la valoración del empleo de pre-tratamientos en rebollo durante la pirólisis. La Figura 76 muestra los resultados termogravimétricos obtenidos, no observándose diferencias tan claras como en casos anteriores, en especial en las curvas DTG y, consecuentemente, en el resumen termogravimétrico.

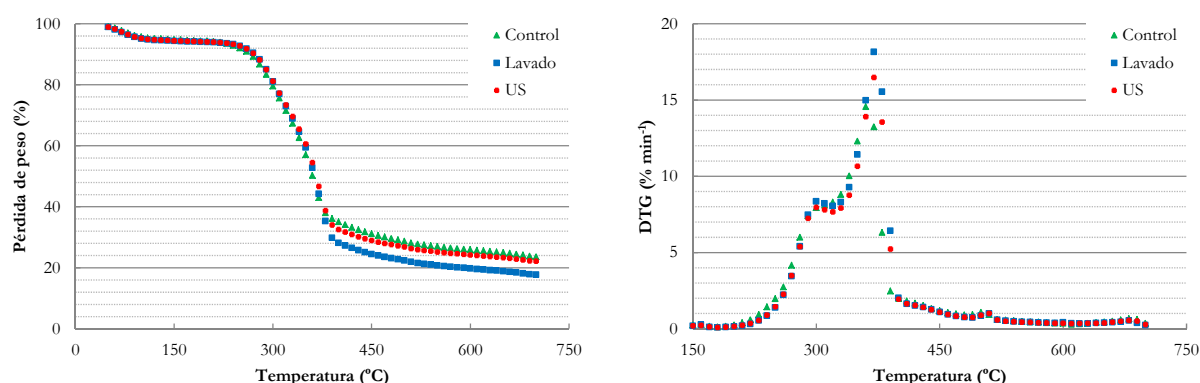


Figura 76 - Curvas termogravimétricas (TG y DTG) para rebollo tras pre-tratamientos (pirólisis).

Así, los incrementos en la temperatura y ancho de pico no fueron tan destacados como en la pirólisis de orujillo de aceituna y orujo de uva, como ya se explicó para el caso de la combustión de rebollo sometido a diferentes pre-tratamientos (Tabla 37).

Tabla 37 - Resumen TG/DTG para pre-tratamientos aplicados a rebollo en pirólisis.

Muestra	Control	Lavado	US
DTG _{max} (%/s)	13,95	18,15	16,48
T _{peak} (°C)	362	370	369
PW (°C)	97	106	101
Char _{db} (%)	21,75	17,74	21,13

Cinéticamente, volvió a observarse, al igual que en el resto de residuos y en la combustión de rebollo, un aumento de la energía de activación tras los pre-tratamientos, tal y como se muestra en la Tabla 38. Aún así, el orden de las energías de activación encontradas fue similar a otros datos aportados en bibliografía (White *et al.*, 2011).

Tabla 38 - Resultados cinéticos para las muestras pre-tratadas de rebollo (pirólisis).

Muestra	Temperatura (°C)	Ea (KJ/mol)	A (s ⁻¹)	Ecuación	R ²
Control	280-320	43,39	14531784	y = -5221,9x - 4,9355	0,9981
	340-380	48,75	5889576	y = -5866,2x - 3,916	0,9948
	420-460	4,86	11242000000	y = 584,74x - 13,776	0,9911
Lavado	280-320	59,87	677248	y = -7204,5x - 1,5476	0,9961
	340-380	82,08	630435	y = -8976,7x - 1,1605	0,9828
	420-460	3,04	927698557	y = -365,58x - 11,751	0,9703
Ultrasonidos	280-320	57,95	924761	y = -6974,1x - 1,8916	0,9960
	340-380	71,48	311245	y = -8601,6x + 0,5929	0,9843
	420-460	3,33	944344163	y = -400,96x - 11,728	0,9772

Emisiones asociadas (pirólisis)

De hecho, las emisiones de dióxido de carbono y azufre (Figura 77) fueron muy similares, poniendo de manifiesto lo reflejado en la Tabla 26, es decir, los niveles similares de compuestos de azufre para rebollo, tanto en la muestra control como en las pre-tratadas.

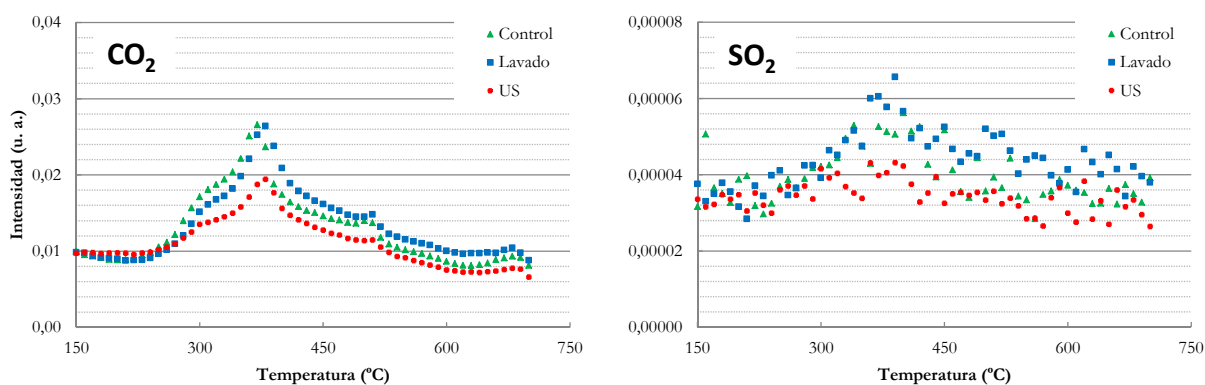


Figura 77 - Emisiones de CO₂ y SO₂ para rebollo tras pre-tratamientos (pirólisis).

De nuevo, en lo que respecta al dióxido de nitrógeno y clorometano emitidos durante la pirólisis de rebollo, se observó una mayor reducción de las emisiones tras el lavado que en el caso de orujo de uva (Figura 78).

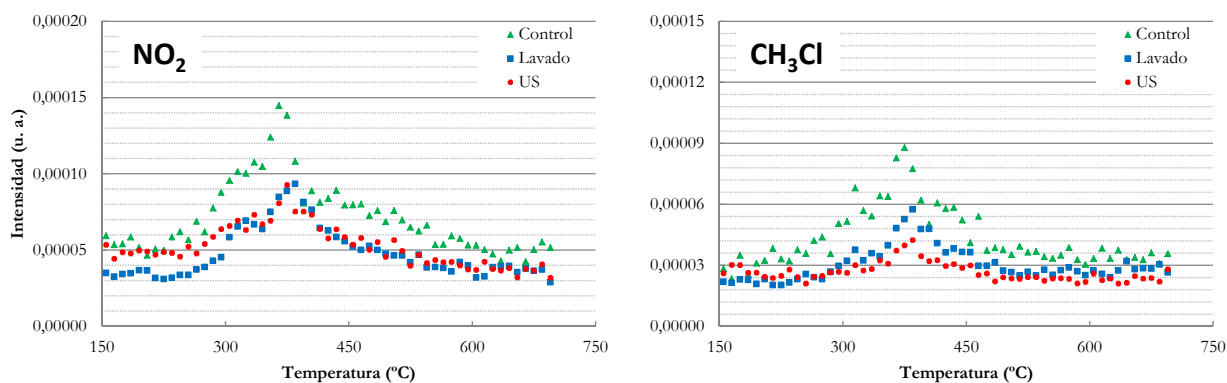


Figura 78 - Emisiones de NO_2 y CH_3Cl para rebollo con diferentes pre-tratamientos (pirólisis).

Por último, cabe destacar la ausencia de la tendencia observada en las emisiones de los compuestos aromáticos (Figura 79), si bien se observa un ligero aumento de emisiones para la muestra control.

Esto es debido en gran medida a las bajas emisiones asociadas al rebollo (el cual fue utilizado, de hecho, como residuo para diluir el resto de materiales en estudio, como ya se ha explicado en apartados anteriores), haciendo que el efecto de los lavados sea menos destacado en ese aspecto.

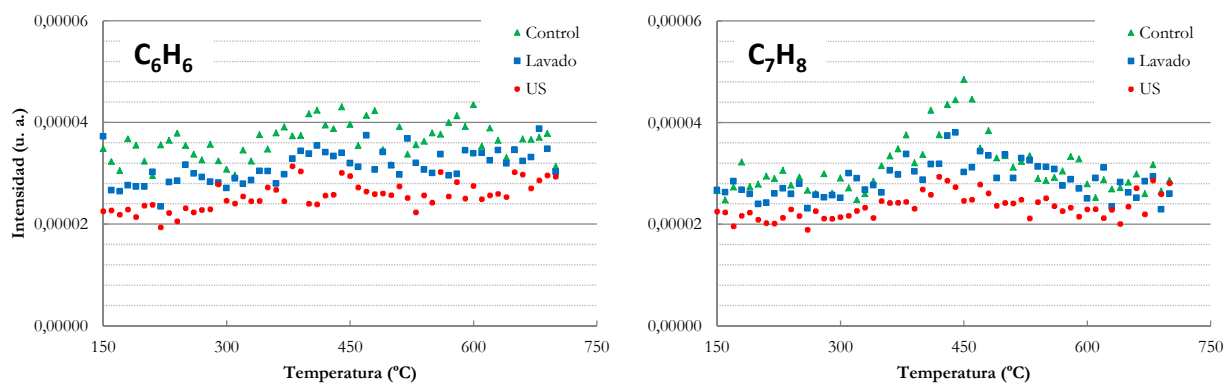


Figura 79 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para rebollo tras pre-tratamientos (pirólisis).

6.5 Estudio de post-tratamiento con filtro de carbón activo

Finalmente, se estudió la aplicación de filtros de carbón activo como post-tratamientos de las emisiones generadas en la combustión y pirólisis de orujillo de aceituna, orujo de uva y rebollo. Dada la similitud de los resultados para los residuos estudiados, se procedió a mostrar una caracterización de los filtros de carbón activo empleados y los resultados pertenecientes a las muestras de orujillo de aceituna.

6.5.1 Análisis textural y de química superficial de los carbones

El empleo de filtros de carbón activo fue estudiado como post-tratamiento para disminuir las emisiones generadas durante los procesos de degradación térmica de la biomasa.

En particular, como ya se ha comentado, se llevaron a cabo los ensayos empleando dos carbones comerciales: SUPELKO y LOT. Las experiencias que se presentan fueron realizadas con el orujillo de aceituna y empleando atmósfera de aire e inerte.

En las Figuras 80 y 81 se recogen las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los carbones activos objeto de estudio (serie SUPELCO y LOT, respectivamente). Se han incluido las isotermas de los carbones sin usar, así como muestras del lecho de carbón, tomadas en diferentes ubicaciones del lecho, añadiéndose en ese caso los sufijos 1, 2 ó 3, en función de que se trate de la muestra más lejana, media, o más cercana a la salida de generación de gases de la termobalanza, respectivamente.

A partir de las curvas, puede deducirse que todos los adsorbentes son sólidos microporosos, a juzgar por la forma de las isotermas, del tipo I, de acuerdo a la clasificación BBDT (Brunauer *et al.*, 1938).

En dichas curvas, se observa el rápido crecimiento del volumen adsorbido de nitrógeno a bajos valores de presiones relativas, indicando el llenado de los microporos de menor tamaño, para después alcanzar un plateau bien definido, con un aumento despreciable de la capacidad de adsorción a mayores valores de P/P_0 , denotando escasa mesoporosidad.

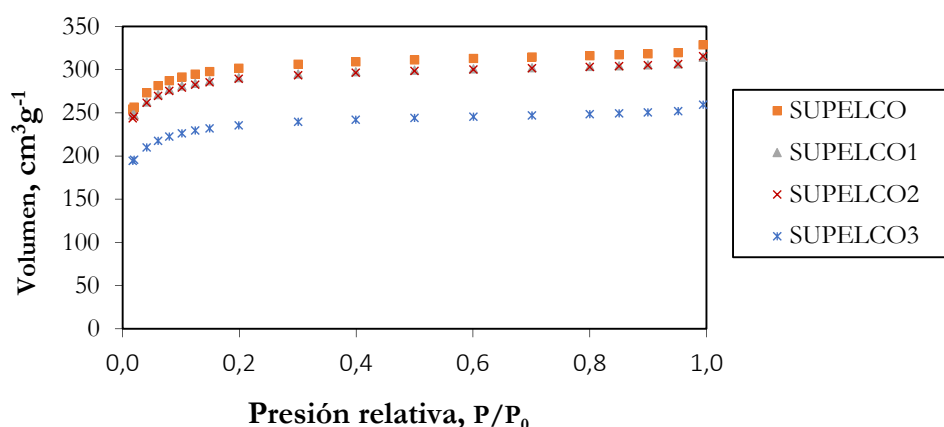


Figura 80 - Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para la serie de carbones SUPELCO.

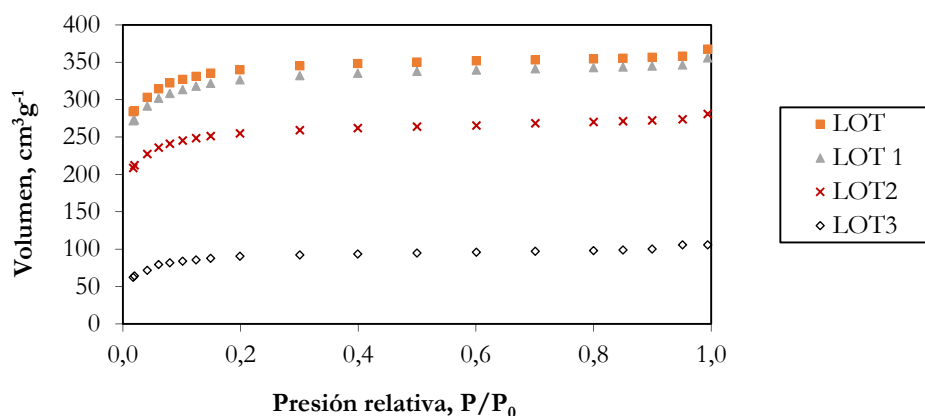


Figura 81 - Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para la serie de carbones LOT.

Por otra parte, existen ciertas diferencias en la capacidad de adsorción de algunas de las muestras de carbón. Comenzando por la serie SUPELCO, destaca en primer lugar el menor volumen de adsorción de la muestra de carbón SUPELCO 3, que se encontraba en el tercio más cercano a la fuente de generación del gas resultante de la combustión. En dicha muestra, es evidente que la adsorción de los componentes gaseosos ha causado una disminución de la porosidad accesible al nitrógeno. El modo en que dichos componentes han sido adsorbidos será analizado con más detalle a partir de los análisis de química superficial de los carbones.

Para la segunda y tercera fracción del lecho (las más alejadas con respecto a la salida de gases de la termobalanza) no se observa diferencias significativas, siendo además bastante similares a las curvas de las fracciones de carbón sin usar, sugiriendo que el lecho de carbón se mantuvo limpio en ambos casos. Una conclusión extraída de estos resultados es, por tanto, que el número de ciclos empleado en este estudio podría aumentarse, con la seguridad de no colmatar los carbones.

En el caso de la serie LOT, los cambios son más significativos, y la muestra LOT 3 exhibe una caída de su capacidad de adsorción más brusca (de cinco veces aproximadamente), si bien, sigue conservándose la distribución de tamaños de poro. La muestra intermedia (LOT 2) también ha perdido capacidad adsorbente, y la muestra LOT 3 se mantiene ligeramente por debajo de la muestra limpia. Ello es indicativo de que para el filtro LOT, el llenado de los poros del carbón tiene lugar en una altura mayor del lecho, y que éste es menos duradero en cuanto a su uso cíclico.

Resulta bastante llamativo que, teniendo mayor superficie específica este carbón, en comparación con el primero, llega a saturarse de una forma tan importante que finalmente, la muestra 3 presenta una porosidad accesible mucho más reducida que en el caso del SUPELCO.

En la Tabla 39 se presentan las características texturales de los carbones empleados, determinadas de acuerdo a las técnicas y los modelos detallados en el apartado de materiales y

métodos. A partir de los parámetros de porosidad pueden obtenerse las mismas tendencias descritas anteriormente.

Es destacable la clara microporosidad de todas las muestras, característica de los carbones activos (Lillo-Ródenas *et al.*, 2006). En la serie SUPELCO, las diferencias en los parámetros observadas para las muestras 2, 3 y las de los carbones sin usar no son representativas de variaciones significativas, y entran en el rango de error experimental de los procedimientos de medida, y las desviaciones atribuidas a los modelos empleados.

Asimismo, para la serie LOT las diferencias entre los valores de SBET y Vmi se hacen muy importantes, y llama la atención que el volumen de mesoporos se mantenga a pesar del brusco descenso de los anteriores.

Tabla 39 - Características texturales de los carbones activados.

	V_{mi} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{me} ($cm^3 g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 g^{-2}$)	Pcz
SUPELCO	0,483	0,012	929	10,35
SUPELCO 1	0,465	0,010	895	10,29
SUPELCO 2	0,463	0,012	891	10,34
SUPELCO 3	0,379	0,011	728	9,56
LOT	0,545	0,009	1049	10,22
LOT 1	0,524	0,012	1009	9,87
LOT 2	0,409	0,014	788	9,18
LOT 3	0,149	0,015	284	6,45

En la Tabla 39 se muestran asimismo los valores de punto de carga cero (pcz) de los carbones activos. Resulta evidente que el uso del carbón conlleva una acidificación superficial de los mismos, de naturaleza inicial básica en ambos casos, a medida que el filtro se acerca a la fuente generadora de gas, y que la disminución del parámetro es más brusca en el caso del carbón LOT, en consistencia con la tendencia anterior en el análisis textural. Se corrobora por tanto que la adsorción de los compuestos generados en la combustión del orujillo es más importante en el caso del carbón LOT, en el que causa claras modificaciones tanto de porosidad como de química superficial (Lillo-Ródenas *et al.*, 2006; Almazán-Almazán *et al.*, 2007).

Finalmente, en la Figura 82 se ha representado los espectros de absorción infrarroja (FT-IR) de las muestras de carbón activo correspondientes a la serie LOT.

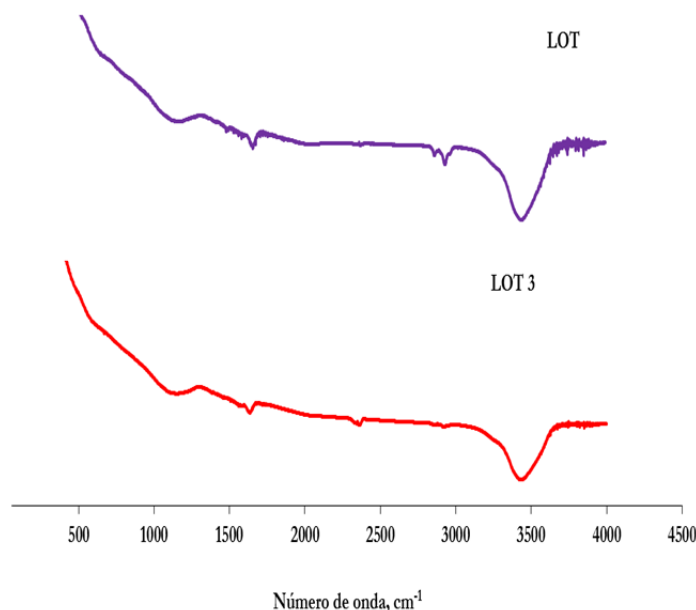


Figura 82 - Espectros de absorción infrarroja (FT-IR) para las muestras de carbón seleccionadas.

Se puede observar la absorción de algunos grupos funcionales de interés. Así, se aprecia una ligera absorción a 1700 cm^{-1} , correspondiente a grupos carboxílicos. Las bandas observadas a 2902 cm^{-1} se asocian a vibraciones simétricas y asimétricas de carbonos alifáticos, indicando la presencia de alcanos.

Por otra parte, la banda situada aproximadamente a 3400 cm^{-1} se atribuye normalmente a grupos OH pertenecientes a grupos hidroxilo. Así, en la Figura se aprecia la presencia de una gran cantidad de grupos hidroxilo en esta muestra. Finalmente, cabe destacar que la química superficial de ambos adsorbentes fue similar.

6.5.2 Estudio de emisiones

En lo que respecta a la capacidad de retención de contaminantes por parte de los filtros en estudio, se observó una gran eficacia por parte de los mismos, en especial para aquellos contaminantes emitidos en menor cantidad (y, por lo tanto, reflejado en una baja intensidad en los picos de emisión).

Como ya se ha comentado, y con el fin de simplificar y facilitar la comprensión de las conclusiones, a continuación sólo se muestran los resultados obtenidos para orujillo de aceituna, puesto que los hallazgos en los casos de orujo de uva y rebollo fueron prácticamente idénticos.

Emisiones asociadas (combustión)

Así, para el caso de la combustión de orujillo de aceituna, se tuvieron reducciones significativas en los contaminantes inorgánicos (Figura 83), siendo la reducción del dióxido de azufre total mientras que para el dióxido de carbono esta reducción fue más moderada, posiblemente debido a la mayor saturación del filtro por tratarse de un contaminante emitido en mayor proporción, en comparación con los restantes en estudio (Bandosz, 2008; Montagnaro *et al.*, 2015).

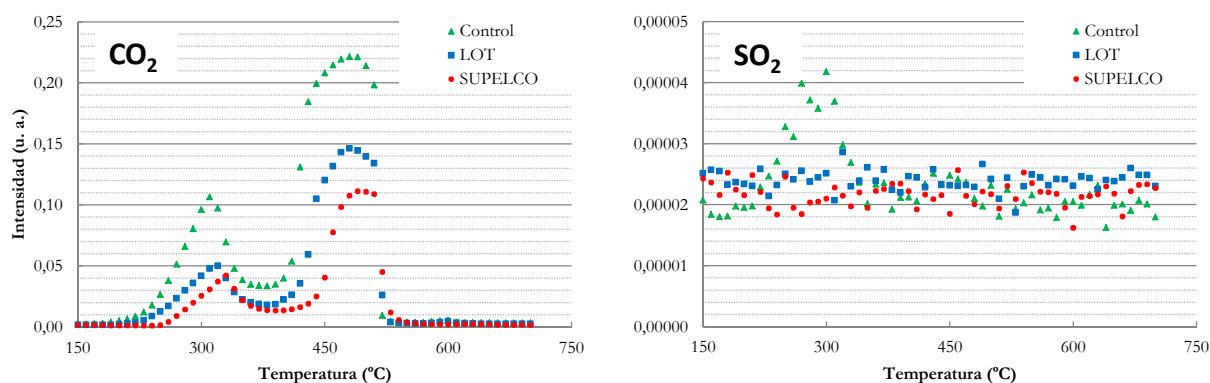


Figura 83 - Emisiones de dióxido de carbono y azufre para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (combustión).

Para el resto de contaminantes, como es el caso de dióxido de nitrógeno y clorometano, la reducción de las emisiones fue eficaz, apenas distinguiéndose los máximos de emisión tras el uso de filtros de carbón activo (Figura 84).

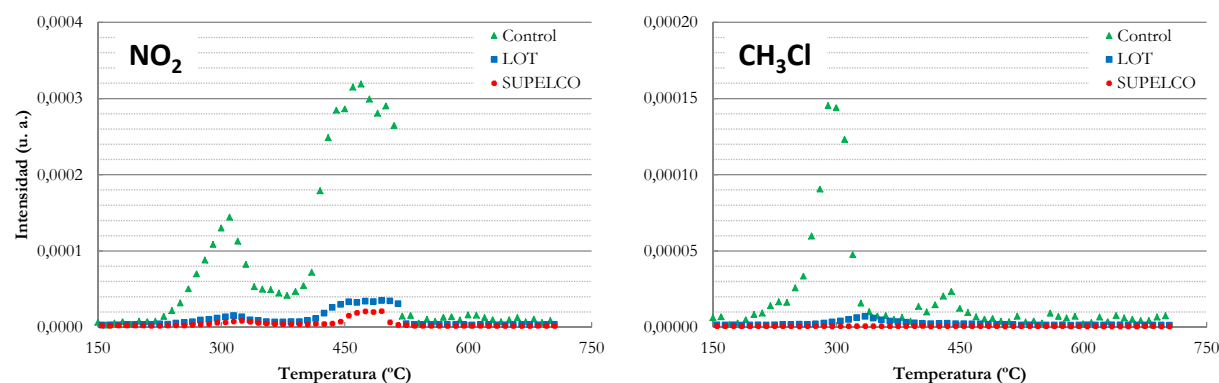


Figura 84 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (combustión).

Debido a la naturaleza hidrófoba de los contaminantes orgánicos estudiados (Figura 85), su interacción con la superficie de los filtros de carbón activo fue intensa, reflejándose en la ausencia de emisiones a la salida de los filtros seleccionados para esta experiencia (Bandosz, 2008).

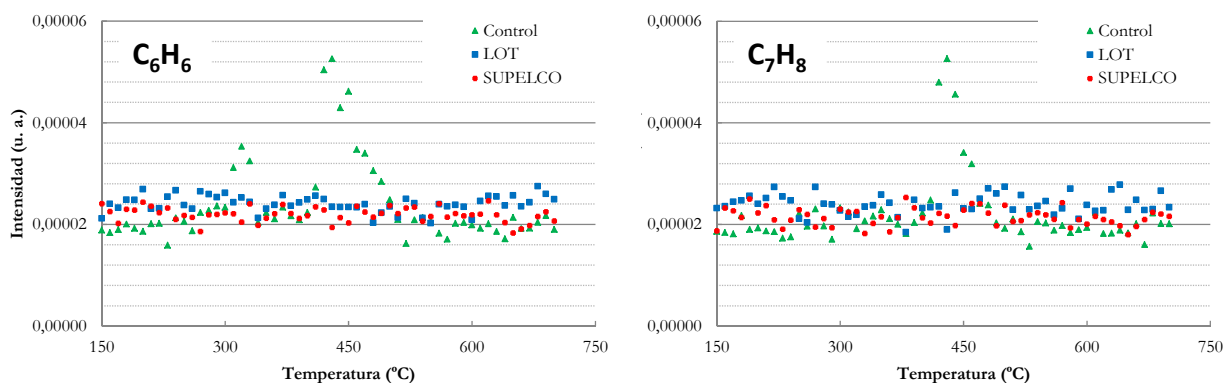


Figura 85 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (combustión).

Emisiones asociadas (pirólisis)

De igual forma, y como se puede observar en las Figuras 86, 87 y 88, la acción del filtro de carbón activo en la reducción de las emisiones asociadas a la pirólisis de biomasa fue destacada. En el caso del dióxido de azufre, las emisiones en las muestras control comenzaron alrededor de los 200 °C, mientras que para el dióxido de carbono (Figura 86) el pico de emisión fue más amplio y comenzó a menor temperatura (175 °C).

Así, hay algunas similitudes entre las curvas TG-DTG del orujillo de aceituna y el perfil de emisión del dióxido de carbono, ofreciéndose en ambos casos máximos de pico alrededor de los 325 °C, y un hombro a 255-265 °C.

Este hecho se puede relacionar con la descomposición térmica de celulosa y hemicelulosa. Según la Figura 86, el uso de filtro no redujo considerablemente las emisiones de dióxido de carbono. Teniendo en cuenta la magnitud de la emisión de dicho compuesto, se puede esperar una saturación del filtro, la cual haría que la adsorción de este compuesto no sea tan efectiva (Bandosz, 2008).

Por otra parte, para el dióxido de azufre, la emisión una vez aplicado el filtro fue prácticamente despreciable (Figuras 86), debido a la baja emisión asociada (aún sin aplicación de post-tratamiento) y la gran efectividad de adsorción de este compuesto por parte del carbón activo, tanto a alta como a baja temperatura.

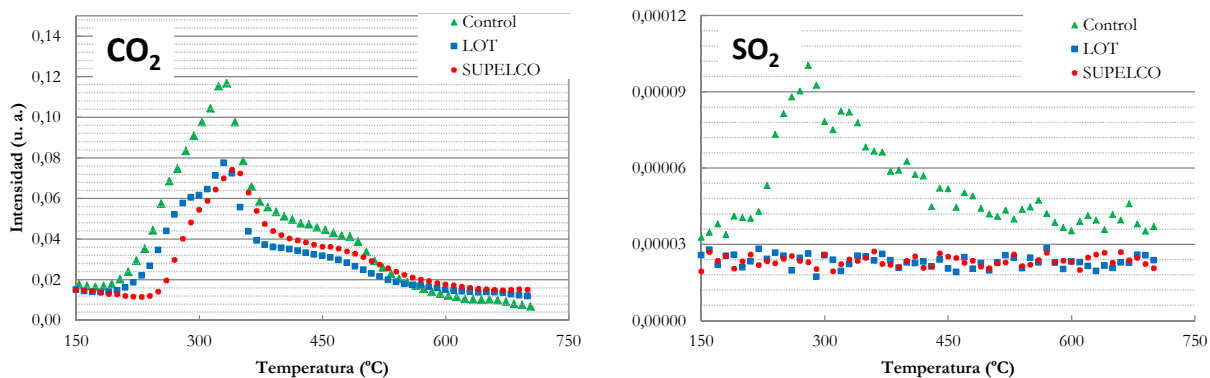


Figura 86 - Emisiones de dióxido de carbono y azufre para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (pirólisis).

Algo similar a lo ya comentado para el dióxido de azufre ocurre con las emisiones de dióxido de nitrógeno y clorometano, cuya baja emisión hace que el uso de filtros de carbón activo sea igualmente efectivo en pirólisis (Figura 87).

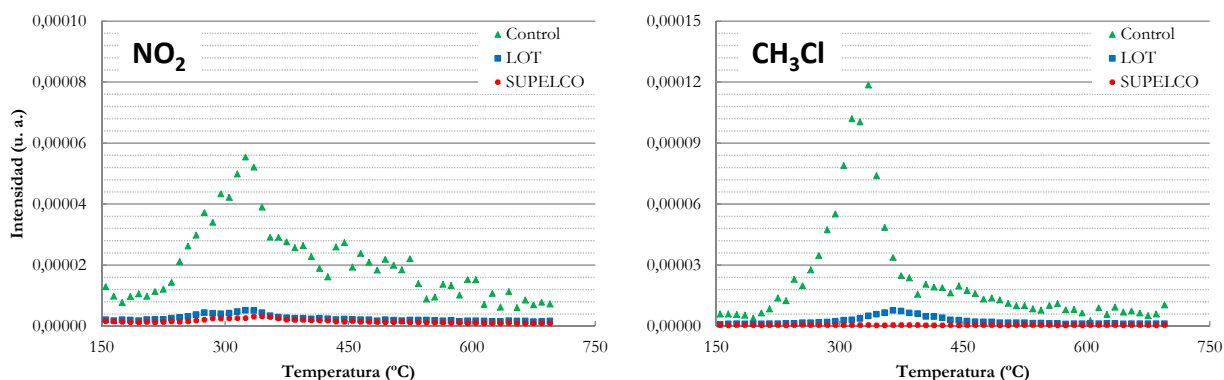


Figura 87 - Emisiones de NO₂ y CH₃Cl para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (pirólisis).

Con respecto a los compuestos orgánicos emitidos, se encontraron resultados similares. De nuevo, la pérdida de peso y la mayoría de los picos encontrados (Figura 88) tuvieron lugar en el mismo rango de temperaturas. Así, en el caso de benceno y tolueno su emisión comenzó a 300 °C y terminó aproximadamente a 600 °C.

No obstante, las emisiones de benceno y tolueno se vieron reducidas drásticamente tras el uso del filtro como post-tratamiento, no mostrándose picos apreciables en estos casos. Esta observación puede explicarse por el hecho de que muchos compuestos orgánicos volátiles, debido a su naturaleza predominantemente hidrófoba, interactúan con la superficie del carbón activo. Así, se supone que el fenómeno de adsorción es el principal factor de retención observado en compuestos orgánicos (Bandosz, 2008).

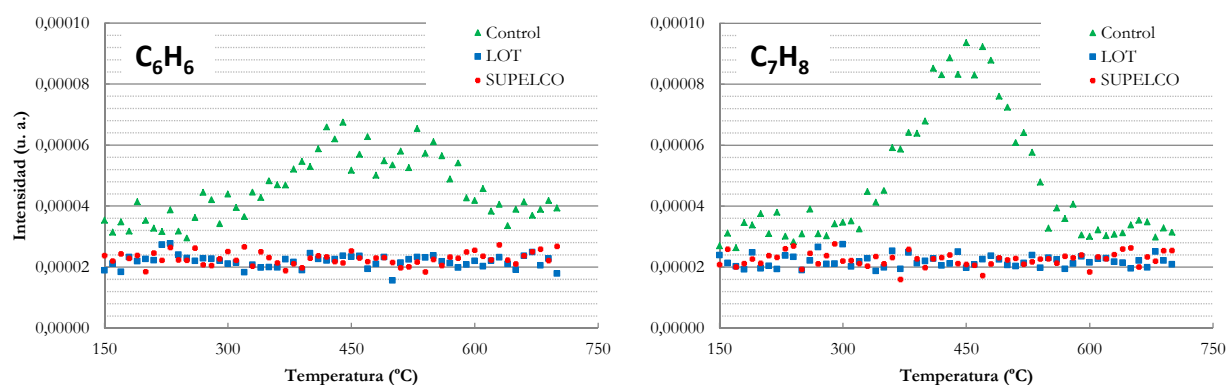


Figura 88 - Emisiones de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8) para orujillo de aceituna tras el uso de filtros de carbón activo (pirólisis).

6.6 Valoración de parámetros experimentales que permitan optimizar la reducción de emisiones en el aprovechamiento energético de biomasa

Como resumen, en la siguiente tabla se representan los diferentes tratamientos aplicados a lo largo de la presente tesis doctoral, poniendo de manifiesto su efectividad a la hora de reducir los contaminantes asociados a la combustión y pirólisis de la biomasa, así como sus ventajas e inconvenientes a la hora de su implementación en el proceso de aprovechamiento energético de residuos biomásicos (Tabla 40).





De este modo, puede considerarse que todos los tratamientos llevados a cabo en esta tesis doctoral fueron efectivos, en mayor o menor medida, a la hora de reducir los contaminantes emitidos en combustión y pirólisis de biomasa.

Aún así, algunos de los métodos estudiados ofrecen una serie de ventajas o inconvenientes que hacen su uso más o menos factible desde el punto de vista industrial.

En el caso de la aplicación de un ritmo de calentamiento menor, se contaría con la ventaja que representa la capacidad de las calderas de biomasa actuales de ajustar este y otros parámetros de funcionamiento, al menos en un rango razonable, siempre que no afecte a la eficiencia energética del proceso.

Por otra parte, la mezcla con residuos menos contaminantes es ya un tema de estudio bastante conocido en la industria (Ahn *et al.*, 2014), donde se comienza a priorizar la prevención de emisiones de contaminantes sobre la reducción/captación de los mismos una vez se han generado.

Tabla 40 - Valoración de la efectividad de los diferentes tratamientos llevados a cabo en la reducción de emisiones durante el aprovechamiento energético de la biomasa.

Tratamiento	Efectividad	Ventajas	Inconvenientes
Menor velocidad de calentamiento		Posibilidad de regulación en calderas	
Mezcla con rebollo		Aporta mayor durabilidad a los pellets	Peores propiedades energéticas de los pellets
Lavados como pre-tratamientos			Necesidad de un secado previo para pelletizar los residuos. Y mayor coste. Pérdida de material a lo largo del proceso de lavado por disolución Generación de otro residuo (aguas de lavado)
Uso de filtro de carbón activo		Fácil implementación Posibilidad de regeneración y ampliación de vida útil	Costes Estabilidad

Además, como ha sucedido en este caso, aparte de reducirse las emisiones, la mezcla de biomasa con otros productos biomásicos menos contaminantes puede ofrecer otras mejoras en propiedades como la durabilidad mecánica de los pellets obtenidos.

Para los pre-tratamientos de lavado de las muestras, a pesar de presentar una efectividad aceptable en la reducción de emisiones, se pueden contemplar una serie de inconvenientes que dificultarían su uso a nivel industrial, ya que al lavar los residuos se tendría que tratar el agua de lavado una vez terminado el proceso, además de la pérdida de material debido a su posible disolución.

Por otra parte, un lavado del residuo requeriría una nueva etapa de secado, para pasar de un material completamente húmedo a otro con una humedad cercana al 10 %, lo cual encarecería el proceso de pelletizado (Gudka *et al.*, 2015).

En lo que respecta a la instalación de un filtro de carbón activo, se trata de una técnica emergente que, gracias a los avances de varios estudios de investigación, la convertirán en una alternativa de fácil implementación y con posiblemente una larga vida útil si se cuenta con mecanismos de regeneración de los filtros, además del creciente abaratamiento de costes de su producción.

Sin embargo, la vida útil de los sistemas de captación de carbón activo es un reto en el cual están trabajando muchos investigadores (Rashidi y Yusup, 2016).

7 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

7.1 Conclusiones

En este trabajo de investigación se aplicaron una serie de tratamientos (variación de la velocidad de calentamiento, mezcla con residuos menos contaminantes, lavados e introducción de filtros) en el aprovechamiento energético de residuos biomásicos presentes en la región de Extremadura (orujillo de aceituna, orujo de uva y rebollo), con el fin de valorar su efecto en el comportamiento térmico y la reducción de emisiones de la biomasa en estudio.

En los siguientes puntos se recogen las principales conclusiones obtenidas a partir de la discusión de los resultados del capítulo anterior:

Con respecto a las variables experimentales, se apreció que estas pueden tener efecto en los perfiles de degradación térmica y en las emisiones. Así, la optimización de estos parámetros en las calderas de biomasa, ya sea a nivel industrial o doméstico, puede contribuir a una reducción de los contaminantes emitidos al ambiente, independientemente de otros tratamientos que se puedan llevar a cabo.

La variación del caudal de gas, ya sea inerte u oxidante, no produjo ningún efecto en los perfiles TG/DTG. En cambio, sí se tuvo una reducción en las emisiones a medida que aumentó el flujo de gas, con lo cual se deduce que la degradación térmica y formación de emisiones fue la misma, y que la reducción de las últimas fue debida a un mayor efecto de dilución por parte del gas portador a medida que se incrementó su flujo.

Para el estudio de la velocidad de calentamiento, se observó que la variación de este parámetro afectó tanto a la degradación térmica como a las emisiones asociadas, retardándose las pérdidas de peso a medida que el ritmo de calentamiento fue mayor, tanto en combustión como en pirólisis del orujillo de aceituna.

El efecto anterior se asoció con modificaciones en la transferencia de calor inter e intraparticular, que juega un papel fundamental en el comportamiento térmico de la misma, recomendándose un ritmo de calentamiento bajo para la reducción de las emisiones.

En lo que respecta a la cinética, cabe destacar el descenso generalizado de la energía de activación a mayor velocidad de calentamiento.

Con respecto a la caracterización de los materiales de partida (es decir, orujo de aceituna, uva y rebollo), destacó la mayor durabilidad y el menor rendimiento en ceniza del residuo de rebollo. Sin

embargo, este material presentó peores propiedades energéticas (poder calorífico y densidad) en comparación con los otros residuos en estudio.

La composición del material de partida es determinante en su posterior comportamiento térmico, tal y como se apreció en la caracterización del material biomásico de partida, en el estudio del efecto de dilución y el tratamiento con diferentes tipos de lavado de la biomasa. De este modo, la proporción de celulosa, hemicelulosa y lignina en la biomasa en estudio, así como la presencia de determinados compuestos que pueden actuar como catalizadores en el aprovechamiento energético, son importantes para comprender los procesos que rigen la descomposición térmica.

En este caso, el análisis elemental y de cenizas de los orujos mostró una mayor proporción de sodio, potasio (tanto en forma elemental como en compuestos presentes en las cenizas), azufre, cloro y nitrógeno que los del rebollo. Ello fue determinante para la interpretación de los resultados obtenidos en el comportamiento térmico de la biomasa, ya que sodio y potasio actúan como catalizadores en la descomposición térmica, mientras que el azufre, nitrógeno y cloro son, de forma general, precursores de algunos contaminantes emitidos a la atmósfera como dióxidos de azufre, nitrógeno y clorometano, respectivamente.

Por otro lado, la termogravimetría ofreció perfiles muy similares para los orujos, diferenciándose el rebollo de ellos (en especial en combustión, donde los primeros presentaron dos máximos DTG mientras que el último presentó un único pico). Además, como consecuencia del mayor contenido en catalizadores, los orujos tuvieron pérdidas de peso a menor temperatura y una menor energía de activación comparados con el rebollo.

En lo que respecta a las emisiones, el rebollo liberó, de forma generalizada (tanto en combustión como en pirólisis), menos emisiones contaminantes que los orujos. De esta forma, se justificó la adición de rebollo a mezclas de orujo de aceituna y uva. Es decir, la adición de combustibles menos contaminantes puede ser una medida interesante para mitigar las emisiones al medio ambiente.

En relación con los perfiles de emisión de los diversos contaminantes se observó que la forma de los mismos estaba generalmente asociada a la velocidad de pérdida de masa, siendo este efecto más o menos marcado en función del compuesto estudiado. Por otra parte, la intensidad de las emisiones estaba asociada a las mayores pérdidas de peso.

Por otro lado, la dilución presentó algunas ventajas como mayor durabilidad y menor rendimiento en cenizas a medida que se incrementaba en la mezcla el porcentaje de rebollo, las cuales se contraponen con las peores propiedades energéticas asociadas.

La intensidad de los efectos propiciados por la dilución fue más marcada, gradualmente, a medida que la proporción de rebollo fue mayor. Concretamente, en el caso de la combustión, se observa un claro cambio de mecanismo de reacción a medida que la composición de los pellets se enriqueció en rebollo, pasando de dos etapas de degradación claramente diferenciadas a una única, como se comentó anteriormente.

Por lo tanto, dado que la mezcla con rebollo aporta beneficios pero también inconvenientes (relacionados con la menor densidad energética), deben tenerse en cuenta factores de eficiencia energética para la selección de compromiso de la composición ideal del combustible, siendo recomendable una proporción de rebollo-orujo de 50-50 % ó 75-25 %.

Con respecto al estudio de diferentes pre-tratamientos de lavado (lavado tradicional y lavado con ultrasonidos), los cambios encontrados en el contenido lignocelulósico e inorgánico en los residuos estudiados fueron determinantes para comprender la diferencia de comportamiento observado durante la combustión y pirólisis, tanto en la degradación térmica como en la emisión de contaminantes, entre las muestras control y las pre-tratadas. Así, y probablemente debido a la eliminación de minerales (en especial el óxido de K, azufre y cloro) y la degradación lignocelulósica, se encontraron diferentes perfiles termogravimétricos y de emisión para las muestras tratadas.

Los perfiles TG-DTG de las muestras lavadas se suavizaron posiblemente por la ganancia relativa en lignina. Por otra parte, la degradación térmica comenzó a mayor temperatura para estas muestras (como manifestó el retraso en las temperaturas de pico), y la energía de activación de las etapas estudiadas aumentó, debido a la pérdida de componentes de potasio que actúan como catalizadores tras el lavado.

Las emisiones de las muestras pre-tratadas fueron generalmente menores en comparación con la muestra control. Así, se vieron descensos, especialmente, en las emisiones de dióxido de azufre, clorometano, benceno y tolueno. No obstante, en el caso del rebollo (cuyas emisiones fueron menores dentro de los residuos puros), estos efectos fueron menos destacados, llegándose a no observar en algunas ocasiones reducción de emisiones alguna.

Aunque el tratamiento de ultrasonidos se aplicó durante un periodo de tiempo muy breve en comparación con el lavado en agua, su efectividad fue prácticamente la misma. De este modo, la aplicación de ultrasonidos podría ser una herramienta útil a la hora de eliminar minerales en biomasa, si bien presenta inconvenientes como la alteración del tamaño de partícula y la necesidad de tratar el agua de lavado.

Finalmente, y una vez que el contaminante se ha generado en el aprovechamiento térmico de la biomasa, es posible la aplicación de ciertos post-tratamientos. De esta forma, se encontró que la aplicación de filtros de carbón activo en la industria de biomasa (y también en hogares) puede ser muy efectiva en la reducción de contaminantes nocivos tanto para la salud como el medio ambiente, sugiriéndose su uso combinado con otras técnicas para conseguir efectos aditivos o incluso sinérgicos, con el fin de evitar la exposición a contaminantes químicos.

De esta manera, se observó una gran efectividad en la reducción de las emisiones generadas en el aprovechamiento térmico de la biomasa, llegando a ser completa la reducción de compuestos emitidos a bajas concentraciones, tanto en combustión como en pirólisis (como en el caso del dióxido de azufre, benceno o tolueno). No obstante, la capacidad de reducción de las emisiones de dióxido de carbono fue menor, debido posiblemente a la gran cantidad de emisiones originada, lo cual redujo la efectividad de los filtros empleados.

En cuanto a la vida útil de estos filtros, cabe destacar que ambos estaban constituidos por carbón activo microporoso, cuya capacidad de adsorción no fue reducida por completo tras los ciclos realizados en este estudio, si bien el filtro SUPELCO presentó dos sectores (los más alejados del punto de emisiones de la balanza) prácticamente inalterados, por lo que se deduce que su vida útil puede ser mayor.

7.2 Líneas futuras

Como futuras líneas de investigación, se barajan algunas nuevas experiencias que amplíen el campo de conocimiento obtenido gracias a la elaboración de este trabajo, como por ejemplo:

- Estudio de otros materiales biomásicos que debido a su composición están actualmente descartados para su empleo como combustible, al resultar contaminantes durante su procesamiento termoquímico. Valorar nuevas mezclas y condiciones de operación.
- Empleo de otras técnicas de reducción de contaminantes tales como la selección de otros filtros de adsorción, el uso de catalizadores como dolomita e incluso la combinación de las técnicas explicadas en este trabajo (dilución y uso de filtro, por ejemplo).
- Determinación de la vida útil de las técnicas de conservación aplicadas, en especial para el caso de los filtros, así como la posible regeneración de los adsorbentes.

- Uso de sistemas adicionales para la mejor caracterización de los compuestos liberados en fase gaseosa, como por ejemplo la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- Estudio de la adaptación de las técnicas estudiadas a la escala industrial, valorando su efectividad y posibles variaciones con respecto a los ensayos de laboratorio.

8 DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

Cabe destacar que, gracias al desarrollo de esta tesis, se han publicado 3 artículos relacionados con la misma, enviados a las revistas de impacto siguientes. Además, aún se contempla la redacción de otros artículos para enviar a revistas similares.

Miranda, T., Nogales, S., Román, S., Montero, I., Arranz, J. I., Sepúlveda, F. Control of several emissions during olive pomace thermal degradation. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 18349-18361 (2014).

Miranda, T., Román, S., Montero, I., Nogales-Delgado, S., Arranz, J. I., Rojas, C. V., González, J. F. Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: Dilution as an effective way to reduce pollution. *Fuel Processing Technology*, 103, 160-165 (2012).

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

Asimismo, los contenidos explicados anteriormente han contribuido a la elaboración de comunicaciones a congresos de carácter científico, con el fin de difundir los resultados obtenidos a nivel tanto nacional como internacional. Los congresos en los que se ha participado con motivo de aspectos recogidos en esta tesis han sido:

S. Nogales-Delgado, M. T. Miranda, I. Montero, S. Román, J. I. Arranz, F. Sepúlveda, C. V. Rojas. Thermal biomass conversion optimization for an environment-friendly process: Influence of heating rate on emissions during combustion. *International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering*. Barcelona (España). Fecha: 29-31 de julio de 2014.

M. T. Miranda, S. Nogales-Delgado, I. Montero, S. Román, J. I. Arranz, F. Sepúlveda. Comparison of evolved pollutants among different types of biomass during pyrolysis. *International Congress on Water, Waste and Energy Management*. Oporto (Portugal). Fecha: 16-18 de julio de 2014.

M. T. Miranda, S. Nogales-Delgado, S. Román, I. Montero, J. I. Arranz, C. V. Rojas. The use of ultrasonication in biomass and its effect on thermogravimetric and emissions profiles. International Congress on Energy and Environment Engineering and Management. Lisboa (Portugal). Fecha: 17-19 de julio de 2013.

M. T. Miranda, S. Román, I. Montero, S. Nogales, J. I. Arranz, C. V. Rojas. Post-treatments as a suitable way to reduce biomass pollution. 1st International Congress on Bioenergy. Portalegre (Portugal). Fecha: 23-25 de mayo de 2013.

M. T. Miranda, S. Román, S. Nogales, I. Montero, J. I. Arranz, C. V. Rojas. Effectiveness of Blending Process as a Method for Modifying the Thermal Behavior and Emissions of Olive and Grape Pomace During Combustion. 19th European Biomass Conference and Exhibition (From Research to Industry and Markets). Berlín (Alemania). Fecha: 6-10 de junio de 2011.

T. Miranda, S. Román, S. Nogales, I. Montero, C. V. Rojas, J. I. Arranz, T. García. Controlling the chlorine and aromatic emissions associated to the thermal decomposition of olive pomace. Congreso Internacional de Prevención de Riesgos Laborales. El camino hacia una vida laboral segura y saludable. Lugo (España). Fecha: 20-22 de octubre 2010.

T. Miranda, S. Román, S. Rojas, J. F. González, I. Montero, J. I. Arranz, S. Nogales. Study of the emissions causing respiratory diseases during indoor air gasification. VIII Congreso Internacional de Riesgos Laborales. Valencia (España). Fecha: 6-7 de mayo 2010.

S. Román, T. Miranda, S. Rojas, J. F. González, I. Montero, J. I. Arranz, S. Nogales. Control of various sulphur compounds emissions during pyrolysis of mixtures of forest and agricultural wastes. Effect of sulphur concentration on dioxins formation. 18th European Biomass Conference and Exhibition. Lyon (Francia). Fecha: 5-6 de mayo 2010.

9 REFERENCIAS

Aghamohammadi, N., Sulaiman, N. M. N., Aroua, M. K. Combustion characteristics of biomass in SouthEast Asia. *Biomass and Bioenergy*, 35, 3884-3890 (2011).

Agrawal, R. K., Analysis of non-isothermal reaction kinetics: Part 1. Simple reactions. *Thermochimica Acta*, 203, 93-110 (1992).

Ahlborg, U. G., Victorin, K. Impact on health of chlorinated dioxins and other trace organic emissions. *Waste Management and Research*, 5, 203-224 (1987).

Ahn, S., Choi, G., Kim, D. The effect of wood biomass blending with pulverized coal on combustion characteristics under oxy-fuel condition. *Biomass and Bioenergy*, 71, 144-154 (2014).

Akahira, T., Sunose, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materiales. *Research Report of Chiba Institute of Technology*, 16, 22-31 (1971).

Almazán-Almazán, M. C., Pérez-Mendoza, M., Domingo-García, M., Fernández-Morales, I. del Rey-Bueno, F., García Rodríguez, A., López Garzón, F. J. The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage. *Carbon*, 45, 1777-1785 (2007).

Álvarez-Montero, M. A., Gómez-Sainero, L. M., Mayoral, A., Diaz, I., Baker, R. T., Rodriguez, J. J. Hydrodechlorination of chloromethanes with a highly stable Pt on activated carbon catalyst. *Journal of Catalysis*, 279, 389-396 (2011).

Alves, S. S., Figueiredo, J. L. Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17, 37-46 (1989).

Alves, C. A., Gonçalves, C., Pio, C. A., Mirante, F., Caseiro, A., Tarelho, L., Freitas, M. C., Viegas, D. X. Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland. *Atmospheric Environment* 44, 3024-3033 (2010).

Ammendola, P., Chirone, R., Lisi, L., Piriou, B., Russo, G. Investigation of the catalytic activity of Rh-LaCoO₃ catalyst in the conversion of tar from biomass devolatilization products. *Applied Catalysis A: General*, 385, 123-129 (2010).

Amster, E. D., Haim, M., Dubnov, J., Broday, D. M. Contribution of nitrogen oxide and sulfur dioxide exposure from power plant emissions on respiratory symptom and disease prevalence. *Environmental Pollution*, 186, 20-28 (2014).

Antal, J. Biomass pyrolysis: a review of the literature. Part 1 - Carbohydrate pyrolysis. *Advances in Solar Energy*, 11, (1983).

Antal Jr, M. J. Biomass pyrolysis. A review of the literature. Part 2-Lignocellulose pyrolysis. En: Böer, K. W., Duffie, J. A. *Advances in Solar Energy*, vol. 2, Plenum Press, New York, 175-225 (1985).

Antal Jr, M., Varhegyi, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (3), 703-717 (1995).

Antal Jr, M. J., Varhegyi, G., Jakab, E. Cellulose pyrolysis kinetics: revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 1267-1275 (1998).

Anthony, E. J., Lia, L., Granatstein, D. L. Dioxin and furan formation in FBC boilers. *Environmental Science and Technology*, 35, 3002-3007 (2001).

Arii, T., Sawada, Y., Iizumi, K., Kudaka, K., Seki, Shigeyuki. TG-DTA-MS of chromium (III) formate. *Thermochimica Acta*, 352-353, 53-60 (2000).

Área de Máquinas y Motores Térmicos. Informe interno del proyecto I+D. Estudio de viabilidad de la hibridación con biomasa de la planta termosolar de La Dehesa (La Garrovilla). Universidad de Extremadura. 2010.

Arenillas, A., Pevida, C., Rubiera, F., García, R., Pis, J. J. Characterisation of model compounds and synthetic coal by TG/MS/FTIR to represent the pyrolysis behavior of coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 747-763 (2004).

Armenti, K. R., Moure-Eraso, R., Slatin, C., Geiser, K. Primary prevention for workers health and safety: cleaner production and toxics. *Journal of Cleaner Production*, 1-10 (2010).

Arranz, J. I. Análisis del densificado de la combinación de diferentes residuos biomásicos. Tesis doctoral, Universidad de Extremadura (2011).

ASABE Standards. S269.4: Cubes, pellets, and crumbles – definitions and methods for determining density, durability, and moisture content. St. Joseph, MI: ASABE (2003).

Asadullah, M., Miyazawa, T., Ito, S., Kunimori, K., Yamada, M., Tomishige, K. Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system. *Applied Catalysis A: General*, 267, 95-102 (2004).

ASTM International, West-Conshohocken, PA. ASTM D5291, Standard Test Methods for Instrumental Determination of C, H, and N in Petroleum Products and Lubricants (2007).

ASTM International, West-Conshohocken, PA. ASTM E203, Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration (2008).

ASTM International, West-Conshohocken, PA. ASTM D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity) (2006).

ASTM International, West-Conshohocken, PA. ASTM D4052, Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter (2002).

ASTM International, West-Conshohocken, PA. ASTM E1641, Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry (2007).

Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman, New York (1994).

Atkinson, T. J. A review of the role of benzene metabolites and mechanisms in malignant transformation: Summative evidence for a lack of research in nonmyelogenous cancer types. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212, 1-10 (2009).

Babu, B. V. Biomass pyrolysis: a state of the art review. *Biofuels bioproducts and biorefining*, 2, 393-414 (2008).

Bahng, M., Mukarakate, C., Robichaud, D. J., Nimlos, M. R. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Analytica Chimica Acta*, 651, 117-138 (2009).

Baker, R. Kinetic parameters from the monisothermal decomposition of a multicomponent solid. *Thermochimica Acta*, 23 (1), (1978).

Banyasz, J. L., Li, S., Lyons-Hart, J. L., Shafer, K. H. Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxiacetaldehyde evolution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57, 223-248 (2001).

Bandosz, T. J. Adsorption by Carbons. Capítulo 21, p. 533 (2008).

Bartle, J. R., Abadi, A. Towards sustainable production of second generation bioenergy feedstocks. *Energy Fuel*, 24, 2-9 (2010).

Basha, S. A., Gopal, K. R. A review of the effects of catalyst and additive on biodiesel production, performance, combustion and emission characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 711-717 (2012).

Bates, L., Bruce, N., Theuri, D., Owalla, H., Amatya, P., Malla, M. B., Hood, A. What should we be doing about kitchen smoke? *Energy for Sustainable Development*, Volume IX No. 1 (2005).

Beall, F. C., Eickner, H. W. Thermal degradation of wood components: a review of the literature. En: *USDA Forest Service Research Paper FPL 130*, Forest Products Laboratory, U. S. Forest Service. U. S. Department of Agriculture. Madison, WI, (1970).

Bergman, P. C. A. Combined torrefaction and pelletisation: The TOP process. *Energy Research Center of the Netherlands* (2005).

Biagini, E., Fantei, A., Tognotti, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. *Thermochimica Acta*, 472, 55-63 (2008).

Bird, M. G., Greim, H., Kaden, D. A., Rice, J. M., Snyder, R. Benzene 2009-Health effects and mechanisms of bone marrow toxicity: Implications for t-AML and the mode of action framework. *Chemico-Biological Interactions*, 184, 3-6 (2010).

Blanco López, M., Blanco, C., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. Composition of gases released during olive stones pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65, 313-322 (2002).

Bradbury, A., Sakai, Y., Shafizadeh, F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 2 (23), 3721-3280 (1979).

Branca, C., Albano, A., Di Blasi, C. Critical evaluation of wood devolatilization mechanisms. *Thermochimica Acta*, 429, 133-141 (2005).

Bridgwater, A. V., Elliott, D. C., Fagernäs, L., Gifford, J. S., Mackie, K. L., Tofti, A. J. The nature and control of solid, liquid and gaseous emissions from the thermochemical processing of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 9, 325-341 (1995).

Bridgwater, T. Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1755-1768 (2006).

Broido, A. Thermogravimetric and differential analysis of potassium bicarbonate contaminated cellulose. *Pyrodynamics*, 4, 243-248 (1966).

Broido, A., Weinstein, M. Kinetics of solid-phase cellulose pyrolysis. En: *Proceedings of the Third International Conference on Thermal Analysis*, Davos, Suiza, 285-296 (1972).

Brown, A. L., Dayton, D. C., Daily, J. W. A study of cellulose pyrolysis chemistry and global kinetics at high heating rates. *Energy and Fuels*, 15, 1286-1294 (2001).

Brown, M. E. Steps in a minefield: Some kinetic aspects of thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 49, 17-32 (1997).

Boy, E., Bruce, N., Delgado, H. Birth weight and exposure to kitchen wood smoke during pregnancy in rural Guatemala. *Environmental Health Perspectives*, 110, 109-114 (2002).

Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), 309-319 (1938).

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., Teller, E. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1729 (1940).

-
- Budrugaec, P. Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 68, 131-139 (2002).
- Burnham, A. K., Dinh, L. N. A comparison of isoconversional and model-fitting approaches to kinetic parameter estimation and application predictions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89, 479-490 (2007).
- Caballero, J. A., Conesa, J. A., Font, R., Marcilla, A. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42, 159-175 (1997).
- Cabradilla, K. E., Zeronian, S. H. Influence of crystallinity on the thermal properties of cellulose. En: Shafizadeh, F., Sarkanen, K. V., Tillman, D. A. *Thermal uses and properties of carbohydrates and lignin*. Academic Press, 73-96 (1976).
- Cai, J., Liu, R., Sun, C. Logistic regression model for isoconversional kinetic analysis of cellulose pyrolysis. *Energy and Fuels*, 22, 867-870 (2008).
- Capleton, A. C., Levy, L. S. An overview of occupational benzene exposures and occupational exposure limits in Europe and North America. *Chemico-Biological Interactions*, 153-154, 43-53 (2005).
- Caputo, A. C., Palumbo, M., Pelagagge, P. M., Scacchia, F. Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. *Biomass and Bioenergy*, 28, 35-51 (2005).
- Cardozo, E., Erlich, C., Alejo, L., Fransson, T. H. Combustion of agricultural residues: An experimental study for small-scale applications. *Fuel*, 115, 778-787 (2014).
- Carrot, P., Nabais, J., Ribeiro Carrot, M., Menendez, J. Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous Mesoporous Mater*, 47, 243-252 (2001).
- Chang, L., Chuang, K., Yang, W., Wang, V., Chuang, H., Bao, B., Liu, C., Chang, T. Short-term exposure to noise, fine particulate matter and nitrogen oxides on ambulatory blood pressure: a repeated-measure study. *Environmental Research*, 140, 634-640 (2015).
- Chagger, H. K., Kendall, A., McDonald, A., Pourkashanian, M., Williams, A. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. *Applied Energy*, 60, 101-114 (1998).
-

Chaiklangmuang, S., Jones, J. M., Pourkashanian, M., Williams, A. The formation of NO from volatiles and char nitrogen. *Fuel*, 81, 2363-2369 (2002).

Chang-Wei, L., Zhong, H., Tong-Geng, X., Yun-Xian, C. Lan, L. TG-DTA-MS and DSC studies on the thermal-treatment process of the 20% $\text{AlO}_{3/2}$ - SiO_2 -epoxy $\text{SiO}_{3/2}$ organic-inorganic hybrid system. *Thermochimica Acta*, 334, 149-155 (1999).

Chao, C. Y. H., Kwong, C. W., Hui, K. S. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 118-127 (2007).

Chen, H. X., Liu, N. A., Fan, W. C. Two-step consecutive reaction model and kinetic parameters relevant to the decomposition of Chinese forest fuels. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 571-576 (2006).

Chen, Y., Charpenay, S., Jensen, A., Wojotowicz, M. A., Serio, M. A. Modelling of biomass pyrolysis kinetics. *Symp (Int) Combustion*, 27, 1327-1334 (1998).

Chien, Y-C., Liang, C-P., Shih, P-H. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of liquid crystal wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 910-914 (2009).

Chien, Y-C., Liang, C., Yang, S-H. Exploratory study on the pyrolysis and PAH emissions of polylactic acid. *Atmospheric Environment*, 45, 123-127 (2011).

Coats, A. W., Redfern, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 3, 917-920 (1965).

Cordero, T., García, F., Rodríguez, J. J. A kinetic study of holm oak Wood pyrolysis from dynamic and isothermal TG experiments. *Thermochimica Acta*, 149, 225-237 (1989).

Czégény, Z., Jakab, E., Bozi, J., Blazsó, M. Pyrolysis of wood-PVC mixtures. Formation of chloromethane from lignocellulosic materials in the presence of PVC. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 123-132 (2015).

d'Almeida, A. L. F. S., Barreto, D. W., Calado, V., d'Almeida, J. R. M. Thermal analysis of less common lignocellulosic fibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 405-408 (2008).

Day, M., Cooney, J. D., Wiles, D. M. The thermal degradation of poly(aryl-ether-etherketone) (PEEK) as monitored by pyrolysis-CC/MS and TG/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 18, 163-173 (1990).

Deleu, D., Hanssens, Y. Cerebellar dysfunction in chronic toluene abuse: beneficial response to amantadine hydrochlorine. *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology*, 38, 37-41 (2000).

-
- Desai, M. A., Mehta, S., Smith, K. R. Indoor Smoke from Solid Fuels: Assessing the Environmental Burden of Disease at National and Local Levels. Environmental Burden of Diseases Series. No. 4. World Health Organization, Geneva (2004).
- Di Blasi, C. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47, 43-64 (1998).
- Díaz, I., Mohino, F., Pérez-Pariente, J., Sastre, E. Study by TG-MS of the oxidation of SH-MCM-41 to SO₃H-MCM-41. *Thermochimica Acta*, 413, 201-207 (2004).
- Doyle, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 5, 285-292 (1961).
- Dubinín, M. M., Astakhov, V. A., Radushkevich, L. V. En Cadenhead, D. A., Danielli J. F. y Rosenberg M. S. (Eds.), *Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, Progress and Membrane Science*, Vol. 9, Academic Press, New York, 1-70 (1975).
- Echeverría, D., Fine, I., Langolf, G., Schork, T., Sampaio, C. Actual behavioural comparisons of toluene and ethanol in human subjects. *British Journal of Industrial Medicine*, 48, 750-761 (1991).
- Evans, R. J., Milne, T. A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals. *Energy and Fuels*, 1, 123-137 (1987).
- Eom, I., Kim, K., Kim, J., Lee, S., Yeo, H., Choi, I., Choi, J. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresource Technology*, 102, 3437-3444 (2011).
- Ferdous, D., Dalai, A. K., Bej, S. K., Thring, R. W. Pyrolysis of lignins: experimental and kinetic studies. *Energy and Fuels*, 16, 724-731 (2002).
- Fernandez, A., Wendt, J. O. L., Witten, M. L. Health effects engineering of coal and biomass combustion particulates: influence of zinc, sulfur and process changes on potential lung injury from inhaled ash. *Fuel*, 85, 1320-1327 (2005).
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., Kellog, D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, 331-349 (2002).
- Flynn, J. G. The 'temperature integral' – its use and abuse. *Thermochimica Acta*, 300, 83-92 (1997).
- Flynn, J. G. Thermal analysis kinetics – problems, pitfalls and how to deal with them. *Journal of Thermal Analysis*, 34, 367-381 (1988).
-

Font, R., Moltó, J., Gálvez, A., Rey, M. D. Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomato plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 268-275 (2009).

Friedman, H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science*, 6C, 183-195 (1963).

Fullerton, D., Bruce, N., Gordon, S. Indoor air pollution from biomass fuel smoke is a major health concern in the developing world. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 102, 843-851 (2008).

Fundación para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología en Extremadura (EFIMEX). *La biomasa y el desarrollo rural* (2009).

Galwey, A. K., Brown, M. E. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? *Thermochimica Acta*, 29, 129-146 (1979).

Galwey, A. K., Brown, M. E. Arrhenius parameters and compensation behavior in solid-state decompositions. *Thermochimica Acta*, 300, 107-115 (1997).

Galwey, A. K., Brown, M. E. Kinetic background to thermal analysis and calorimetry. En: M. E. Brown. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Volumen 1: Principles and Practice*. Elsevier Science, Amsterdam, 147-224 (1998).

Gani, A., Naruse, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy*, 32, 649-661 (2007).

Gao, X., Yu, Q., Chen, L. Health effects engineering Perspectives for environmental health and environmental engineering studies -domestic biomass combustion as an example. *Energy Policy* 35, 1433-1438 (2007).

García, A., Erdocia, X., González Alriols, M., Labidi, J. Effect of ultrasound treatment on the physicochemical properties of alkaline lignin. *Chemical Engineering and Processing*, 62, 150 (2012).

García Barneto, A., Ariza Carmona, J., Martín Alfonso, J. E., Conesa Ferrer, J. A. Use of thermogravimetry/mass spectrometry analysis to explain the origin of volatiles produced during biomass pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 7430-7436 (2009).

García Ibáñez, P. Estudio del tratamiento de orujillo de aceituna mediante el proceso de gasificación en un reactor de lecho fluidizado. Ph.D. dissertation. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (2004).

-
- García-Maraver, A., Rodríguez, M. L., Serrano-Bernardo, F., Díaz, L. F., Zamorano, M. Factors affecting the quality of pellets made from residual biomass of olive trees. *Fuel Processing Technology*, 129, 1-7 (2015).
- García-Maraver, A., Zamorano, M., Fernandes, U., Rabaçal, M., Costa, M. Relationship between fuel quality and gaseous and particulate matter emissions in a domestic pellet-fired boiler. *Fuel*, 119, 141-152 (2014).
- Gedevanishvili, S., PalDey, S., Rasouli, F. Effect of manganese-based pigment catalyst on CO removal during biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 70-79 (2006).
- Gifford, J. S., Dare, P., Winkler, C., Ho, S. Disposal options for solid waste arising from the thermochemical conversion of biomass physical and chemical characteristics of ash. IEA Environmental Systems Report (1993).
- Gil, M. V., Oulego, P., Casal, M. D., Pevida, C., Pis, J. J., Rubiera, F. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresource Technology*, 101, 8859-8867 (2010a).
- Gil, M. V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J. J., Rubiera, F. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresource Technology*, 101, 5601-5608 (2010b).
- Gómez, C. J., Mészáros, E., Jakab, E., Velo, E., Puigjaner, L. Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80 (2), 416-426 (2007).
- Gómez, C. J., Várhegyi, G., Puigjaner, L. Slow pyrolysis of woody residues and an herbaceous biomass crop: a kinetic study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 6650-6660 (2005).
- González, J. F., Román, S., Encinar, J. M., Martínez, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 134 (2009).
- González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N., Steyer, J. P. *Bioresource Technology*, 110, 610 (2012).
- Graboski, M. *Biomass gasification. Principles and technology*. Noyes Data Corporation (1981).
- Graham, R. G., Bergougnou, M. A., Freel, B. A. Kinetics of vapour-phase cellulose fast pyrolysis reactions. *Biomass and Bioenergy*, 7, 33-47 (1994).
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. Ed: Academic Press, Londres (1982).
-

Grigante, M., Ischia, M., Baratieri, M., Dal Maschio, R., Ragazzi, M. Pyrolysis analysis and solid residue stabilization of polymers, waste tyres, spruce sawdust and sewage sludge. *Waste Biomass Valor*, 1, 381-393 (2010).

Gronli, M., Antal, M. J., Varhegyi, G. A Round-Robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 2238-2244 (1999).

Gudka, B., Jones, J. M., Lea-Langton, A. R., Williams, A., Saddawi, A. A review of the mitigation of deposition and emission problems during biomass combustion through washing pre-treatment. *Journal of the Energy Institute*, 2015 (artículo pendiente de publicación).

Guo, M., Song, W., Buhain, J. Bioenergy and biofuels: History, status and perspective. *Renewable and Suitable Energy Reviews*, 42, 712-725 (2015).

Hall, D. O., Scrase, J. I. Will biomass be the environmentally friendly fuel of the future? *Biomass and Bioenergy*, 15, 357-367 (1998).

Hanaoka, T., Inoue, S., Uno, S., Ogi, T., Minowa, T. Effect of woody biomass components on air-stream gasification. *Biomass and Bioenergy*, 28, 69-76 (2005).

Hatakeyama, T., Hatakeyama, H. *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, M. A. (2004).

Howell, B. A., Cui, Y., Priddy, D. B. Assessment of the thermal degradation characteristics of isomeric poly(styrene)s using TG, TG/MS and TG/GC/MS. *Thermochimica Acta*, 396, 167-177 (2003).

Hu, S., Jess, A., Xu, M. H. Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. *Fuel*, 86, 2778-2788 (2007).

Huang, Y. F., Kuan, W. H., Chiueh, P. T., Lo, S. L. Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS). *Bioresource Technology*, 102, 3527-3534 (2011).

Huber, G. W., Iborr, S., Corm, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106, 4044-4098 (2006).

Idris, S. S., Rahman, N. A., Ismail, K., Alias, A. B., Rashid, Z. A., Aris, M. J. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 101, 4584-4592 (2010).

Iliopoulou, E. F., Antonakou, E. V., Karakoulia, S. A., Vasalos, I. A., Lappas, A. A., Triantafyllidis, K. S. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials:

Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 134, 51-57 (2007).

Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. *Eficiencia Energética y Energías Renovables* (2005).

Instituto de Seguridad e Higiene en el trabajo (INSHT), Ministerio de Trabajo e Inmigración. *Guía Técnica para la Evaluación y Prevención de los Riesgos Relacionados con Exposición durante el Trabajo a Agentes Cancerígenos o Mutágenos*. Real Decreto 665/1997, de 12 de Mayo. BOE nº 124, de 24 de Mayo (1997).

Instituto de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Ministerio de Trabajo e Inmigración. *Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España* (2015).

Jakab, E., Faix, O., Till, F., Szekely, T. The effect of cations on the thermal decomposition of lignins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 25, 185-194 (1993).

Jakab, E., Mészáros, E., Borsa, J. Effect of slight chemical modification on the pyrolysis behavior of cellulose fibers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, 117-123 (2010).

Jauhiainen, J., Martin-Gullon, I., Conesa, J. A., Font, R. Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 512-517 (2005).

Jarabo, F. *La energía de la biomasa*. SAPT Publicaciones Técnicas S. L. (1999).

Jensen, P. D., Temmerman, M., Westborg, S. Internal particle size distribution of biofuel pellets. *Fuel*, 90, 980-986 (2011).

Jiang, Q., Hanari, N., Miyake, Y., Okazawa, T., Lau, R. K. F., Chen, K., Wyrzykowska, B., So, M. K., Yamashita, N., Lam, P. K. S. Health risk assessment for polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and polychlorinated naphthalenes in seafood from Guangzhou and Zhoushan, China. *Environmental Pollution*, 148, 31-39 (2007).

Johansson, L. S., Tullin, C., Leckner, B., Sjövall, P. Particle emissions from biomass combustion in small combustors. *Biomass and Bioenergy*, 35, 435-446 (2003).

Jones, J. M., Nawaz, M., Darvell, L. I., Ross, A. B., Pourkashanian, M., Williams, A. Towards biomass classification for energy applications. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Victoria, Canada, 30 August-2 September, 331-339 (2004).

Jones, J. M., Darvell, L. I., Bridgeman, T. G., Pourkashanian, M., Williams, A. An investigation of the thermal and catalytic behavior of potassium in biomass combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 1955-1963 (2007a).

Jones, J. M., Williams, A., Darvell, L. I., Nawaz, M., Baxter, X. The role of metals in biomass pyrolysis, char formation and char properties. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Victoria, Canada, 30 de Agosto-2 de Septiembre, 1203-1214 (2007b).

Junginger, M., Zarrilli, S., Mohamed, F. A., Faaij, A., Schouwenberg, P. Barriers and opportunities for bioenergy international trade. IEA Bioenergy Task 40. PD 2.3, En 175y European Biomass Conference and Exhibition, Hamburgo (Alemania, 2009).

Karakitsios, S. P., Vasileios, Delis V. K., Kassomenos, P. A., Pilidis, G. A. Contribution to ambient benzene concentrations in the vicinity of petrol stations: Estimation of the associated health risk. *Atmospheric Environment*, 41, 1889-1902 (2007).

Karaosmanoglu, B. D., Cift, A., Isigigür-Ergüdenler. Determination of reaction kinetics of straw and stalk of rapeseed using thermogravimetric analysis. *Energy Sources*, 23, 767-774 (2001).

Kastanaki, E., Vamvuka, D., Grammelis, P., Kakaras, E. Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization. *Fuel Processing Technology*, 77-78, 159-166 (2002).

Kazagic, A., Smajevic, I. Experimental investigation of ash behavior and emissions during combustion of Bosnian coal and biomass. *Energy*, 32, 2006-2016 (2007).

Keenan, R. E., Sauer, M. M., Lawrence, F. H. Assessment of potential health risks from dermal exposure to dioxin in paper products. *Chemosphere*, 19, 877-882 (1989).

Kim, K., Jahan, S. A., Kabir, E. A review of diseases associated with household air pollution due to the use of biomass fuels. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 425-431 (2011).

Kobayashi, J., Kawamoto, K., Fukushima, R., Tanaka, S. Woody biomass and RPF gasification using reforming catalyst and calcium oxide. *Chemosphere*, 83, 1273-1278 (2011).

Koufopoulos, C., Maschio, G., Lucchesi, A. Kinetics modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67 (1), 75-84 (1989).

Koufopoulos, C. A., Papayannakos, N., Maschio, G., Lucchesi, A. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 907-915 (1991).

Koziniski, J. A., Saade, R. Effect of biomass burning on the formation of soot particles and heavy hydrocarbons. An experimental study. *Fuel* 77, 225-237 (1998).

-
- Kubo, S., Kadla, J. F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. *Biomacromolecules*, 6, 2815-2821 (2005).
- Kulkarni, P. S., Crespo, J. G., Afonso, C. A. M. Dioxins sources and current remediation technologies – A review. *Environment International*, 34, 139-153 (2008).
- Laidler, K. J. The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 61, 494-498 (1984).
- Lamb, B. W., Bilger, R. W. Combustion of bagasse: literature reviews. *Sugar Technology Reviews*, 4, 89-130 (1976).
- Lapuerta, M., Hernández, J. J., Rodríguez, J. Comparison between the kinetics of devolatilisation of forestry and agricultural wastes from the middle-south regions of Spain. *Biomass and Bioenergy*, 31, 13-19 (2007).
- Larson, B. A., Rosen, S. Understanding household demand for indoor air pollution control in developing countries. *Social Science & Medicine*, 55, 571-584 (2002).
- Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de Prevención de Riesgos Laborales. DOE num. 269, 32590-32611 (1995).
- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. DOE num. 275, 46962-46987 (2007).
- Lillo-Ródenas, M. A., Fletcher, A. J., Thomas, K. M., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration. *Carbon*, 44, 1455-1463 (2006).
- Lim, M. T., Phan, A., Roddy, D., Harvey, A. Technologies for measurement and mitigation of particulate emissions from domestic combustion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 574-584 (2015).
- Lipska-Quinn, A., Zeronian, S., McGee K. Thermal degradation of rice straw and its components. *Fundamentals of thermochemical biomass conversion* (1985).
- Lodhi, M. A. K., Zain-al-Abdin, A. Indoor air pollutants produced from fossil fuel and biomass. *Energy Conversion and Management*, 40, 243-248 (1999).
- López-González, D., Fernández-López, M., Valverde, J. L., Sanchez-Silva, L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of combustion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 143, 562-574 (2013).
-

López-González, D., Avalos-Ramirez, A., Giroir-Fendler, A., Godbout, S., Fernandez-Lopez, M., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L. Combustion kinetic of woody and herbaceous crops by thermal analysis coupled to mass spectrometry. *Energy*, 90, 1626-1635 (2015).

Lu, R., Purushothama, S., Yang, X., Hyatt, J., Pan, W-P., Riley, J. T., Lloyd, W. G. TG-FTIR-MS study of organic compounds evolved during the co-firing of coal and refuse-derived fuels. *Fuel Processing Technology*, 59, 35-50 (1999).

Lu, C-W., Wang, Q., Chen, Y-X., Shi, J-L. Simultaneous characterizing study of the metallic iron-organic coordination compounds by TG-DSC-MS coupling techniques. *Thermochimica Acta*, 404, 63-70 (2003).

Ly, D., Xu, M., Liu, X., Zhan, Z., Li, Z., Yao, H. Effect of cellulose, lignin alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. *Fuel Processing Technology*, 91, 903-909 (2010).

Madarász, J., Bombicz, P., Okuya, M., Kaneko, S., Pokol, G. Online coupled TG-FTIR and TG/DTA-MS analyses of the evolved gases from dichloro(thiourea) tin (II). *Solid State Ionics*, 172, 577-581 (2004a).

Madarász, J., Szilágyi, I. M., Hange, F., Pokol, G. Comparative evolved gas analyses (TG-FTIR, TG/DTA-MS) and solid state (FTIR, XRD) studies on thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate (APT) in air. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 197-201 (2004b).

Madarász, J., Bombicz, P., Mátyás, C., Réti, F., Kiss, G., G. Pokol. Comparative evolved gas analytical and structural study on trans-diammine-bis(nitrito)-palladium(II) and platinum (II) by TG/DTA-MS, TG-FTIR and single crystal X-ray diffraction. *Thermochimica Acta*, 490, 51-59 (2009).

Maiti, S., Purakayastha, S., Ghosh, B. Thermal characterization of mustard straw and stalk in nitrogen at different heating rates. *Fuel*, 86, 1513-1518 (2007).

Maldonado-Hódar, F. J., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Pérez-Cadenas, A. F. Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 548-552 (2007).

Mamleev, V., Bourbigot, S. Calculation of activation energies using the sinusoidally modulated temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, 565-579 (2002).

Mamleev, V., Bourbigot, S., Yvon, J. Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 151-165 (2007).

Marcos, F. Pélets y briquetas. *Ecología. Revista de la Asociación de Investigación de las Industrias de la Madera*, 171 (1994).

Marrison, C. I., Larson, E. D. A preliminary analysis of the biomass energy production potential in Africa in 2025 considering projected land needs for food production. *Biomass and Bioenergy*, 10, 337-351 (1996).

Martin-Martinez, M., Gómez-Sainero, L. M., Alvarez-Montero, M. A., Bedia, J., Rodriguez, J. J. Comparison of different precious metals in activated carbon-supported catalysts for the gas-phase hydrodechlorination of chloromethanes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 132-133, 256-265 (2013).

Martins, J. A., Silva Dias, A. A. F. The impact of smoke from forest fires on the spectral dispersion of cloud droplet size distributions in the Amazonian region. *Environmental Research Letters*, 4 (2009).

Materazzi, S., Risoluti, R. Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 49:8, 635-665 (2014).

Matsuzawa, Y., Ayabe, M., Nishino, J. Acceleration of cellulose co-pyrolysis with polymer. *Polymer Degradation and Stability*, 71, 435-444 (2001).

McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83, 37-46 (2002).

Mehrabian, R., Scharler, R., Obernberger, I. Effects of pyrolysis conditions on the heating rate in biomass particles and applicability of TGA kinetic parameters in particle thermal conversion modelling. *Fuel*, 93, 567-575 (2012).

Meneses, M., Schuhmacher, M., Domingo, J. L. Health risk assessment of emissions of dioxins and furans from a municipal waste incinerator: comparison with other emission sources. *Environment International*, 30, 481-489 (2004).

Milne, T. Biomass gasification principles and technology. New Jersey: Noyes Data Corporation. ch. The thermal behaviour of biomass below 600 °C. 91-118 (1981).

Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino. Inventario Forestal Nacional (IFN3, 1997-2007).

Miranda, T. Utilización térmica de biomasa. Aplicación al caso del alpechín. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura (2005).

Miranda, M. T., Arranz, J. I., Rojas, S., Montero, I. Energetic characterization of densified residues from Pyrenean oak forest. *Fuel*, 88, 2106-2112 (2009).

Miranda, T., Román, S., Arranz, J. I., Rojas, S., González, J. F., Montero, I. Emissions from thermal degradation of pellets with different contents of olive waste and forest residues. *Fuel Processing Technology*, 91, 1459-1463 (2010).

Miranda, T., Román, S., Montero, I., Nogales-Delgado, S., Arranz, J. I., Rojas, C. V., González, J. F. Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: Dilution as an effective way to reduce pollution. *Fuel Processing Technology*, 103, 160-165 (2012).

Miranda, R., Sosa-Blanco, C., Bustos-Martínez, D., Vasile, C. Pyrolysis of textile wastes. I. Kinetics and yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 489-495 (2007).

Mitrou, P. I., Dimitriadis, G., Raptis, S. A. Review article-toxic effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related compounds. *European Journal of Internal Medicine*, 12, 406-411, (2001).

Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J., Dalai, A. K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 485-493 (2013).

Moltó, J. Descomposición térmica de residuos textiles: estudio cinético y formación de contaminantes. Tesis Doctorales Universidad de Alicante (2007).

Montagnaro, F., Silvestre-Albero, A., Silvestre-Albero, J., Rodríguez-Reinoso, F., Erto, A., Lancia, A., Balsamo, M. Post-combustion CO₂ adsorption on activated carbons with different textural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 157-164 (2015).

Montané, D., Torné-Fernández, V., Fierro, V. Activated carbons from lignin: kinetic modelling of the pyrolysis of kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chemical Engineering Journal*, 106, 1-12 (2005).

Montero, I. Modelado y construcción de un secadero solar híbrido para residuos biomásicos. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura (2005).

Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, 231-249 (2003).

Murugan, P., Mahinpey, N., Johnson, K. E., Wilson, M. Kinetics of the pyrolysis of ligning using thermogravimetric and differential scanning calorimetry methods. *Energy Fuels*, 22, 2720-2724 (2008).

Myrén, C., Hörnel, C., Björnbom, E., Sjöström, K. Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica. *Biomass and Bioenergy*, 23, 217-227 (2002).

-
- Nacher, L. P., Brauer, M., Lipsett, M., Zelikoff, J. T., Simpson, C. D., Koenig, J. Q. Woodsmoke health effects: a review: *Inhalation toxicology*, 19, 67-106 (2007).
- Narayan, R., Antal, M. J. Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 1711-1721 (1996).
- Neubert, D., Bochert, G., Gericke, C., Hanke, B., Beckmann, G., Toluene Field Study Group. Multicenter field trial on possible health effects of toluene I. Toluene body burdens in workers of the rotogravure industry. *Toxicology* 168, 139-157 (2001).
- Oahn, N. T. K., Albina, D. O., Ping, L., Wang, X. Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove-fuel systems in Asia. *Biomass and Bioenergy*, 28, 579-590 (2005).
- Oasmaa, A., Meier, D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73, 323-334 (2005).
- Obernberger, I., Thek, G. Physical characterization and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*, 27, 653-669 (2004).
- Obidzinski, S. Pelletization of biomass waste with potato pulp content. *International Agrophysics*, 28, 85-91 (2014).
- Oja, V., Hajaligol, M. R., Waymack, B. E. The vaporization of semi-volatile compounds during tobacco pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 117-123 (2006).
- Oliveira, H. P., Rieumont, J., Nogueiras, C., Souza, D., Sánchez, R. Thermal degradation behavior of a carboxylic acid-terminated amphiphilic block copolymer poly(ethylene)-b-poly(ethylene oxide). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103, 443-451 (2011).
- Openshaw, K. Biomass energy: Employment generation and its contribution to poverty alleviation. *Biomass and Bioenergy*, 34, 365-378 (2010).
- Orbach, K. H., Radhoff, G., Kettrup, A. Investigations of the thermal decomposition of PVC cable material by means of simultaneous TG-DTG-DTA-MS analysis. *Thermochimica Acta*, 85, 403-406 (1985).
- Oriol, J. O., del Castillo, B. *Técnicas instrumentales en farmacia y ciencias de la salud*. Barcelona: Piros (1998).
- Otero, M., Díez, C., Calvo, L. F., García, A. I., Morán, A. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. *Biomass and Bioenergy*, 22, 319-329 (2002).
-

Oudia, A., Mészáros, E., Simoes, R., Queiroz, J., Jakab, E. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of Eucalyptus globules kraft pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 233-242 (2007).

Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38, 1881-1896 (1965).

Ozawa, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 2, 301-324 (1970).

Pandey, A., Bhaskar, T., Stöcker, M., Sukumaran, R. K. Recent advances in thermochemical conversion of biomass. Elsevier (2015).

Papadopoulos, C., Kantiranis, N., Vecchio, S., Kantouri, L. Lanthanide complexes of 3-methoxy-salicylaldehyde. Thermal and kinetic investigation by simultaneous TG/DTG-DTA coupled with MS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99, 931-938 (2010).

Pappa, A., Mikić, K., Tzamtzis, N., Statheropoulos, M. Chemometric methods for studying the effects of chemicals on cellulose pyrolysis by thermogravimetry-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 221-235 (2003).

Perng, L. H., Tsai, C. J., Ling, Y. C. Mechanism and kinetic modeling of PEEK pyrolysis by TG/MS. *Polymer*, 40, 7321-7329 (1999).

Perng, L. H. Thermal decomposition characteristics of poly(phenylene sulfide) by stepwise Py-GC/MS and TG/MS techniques. *Polymer Degradation and Stability*, 69, 323-332 (2000).

Perzon, M. Emissions of organic compounds from the combustion of oats - a comparison with softwood pellets. *Biomass and Bioenergy* 34, 828-837 (2010).

Pokhrel, A. K., Smith, K. R., Khalakdina, A., Deuja, A., Bates, M. N. Case-control study of indoor cooking smoke exposure and cataract in Nepal and India. *International Journal of Epidemiology*, 34, 702-708 (2005).

Qi, Y., Zhang, J., Qiu, S., Sun, L., Xu, F., Zhu, M., Ouyang, L. Sun, D. Thermal stability, decomposition and glass transition behavior of PANI/NiO composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98, 533-537 (2009).

Qu, H., Wu, W., Wu, H., Xie, J., Xu, J. Study on the effects of flame retardants on the thermal decomposition of wood by TG-MS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103, 935-942 (2011).

-
- Rabaçal, M., Fernandes, U., Costa, M. Combustion and emission characteristics of a domestic boiler fired with pellets of pine, industrial wood wastes and peach stones. *Renewable Energy*, 51, 220-226 (2013).
- Radzi bin Abas, M., Oros D. R., Simoneit B. R. T. Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes. *Chemosphere* 55, 1089-1095 (2004).
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G. Cairney, J., Eckert, C. A., Frederick, W. J., Hallet, J. P., Leak, D. J., Liotta, C. L., Mielenz, J. R., Murphy, R., Templer, R., Tschaplinski, T. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*, 311, 484-489 (2006).
- Ramajo-Escalera, B., Espina, A., García, J. R., Sosa-Arno, J. H., Nebra, S. A. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochimica Acta*, 448, 111-116 (2006).
- Ran Han, K., Kim, C-S., Kwon, Y-S. Coupled TG-MS study on the intermediate for formation of PbO(t) from PbO(O) in synthesis of perovskite PMN-PT. *Thermochimica Acta*, 443, 122-124 (2006).
- Rashidi, N. A., Yusup, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 13, 1-16 (2016).
- Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74, 1812-1822 (1995).
- Reggers, G., Ruysen, M., Mullens, J. TG-GC-MS, TG-MS and TG-FTIR applications on polymers and waste products. *Thermochimica Acta*, 295, 107-117 (1997).
- Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F., Eleuterio, D. P. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 799-825 (2005).
- Reina, J., Velo, E., Puigjaner, L. Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste food. *Thermochim. Acta*, 320, 161-167 (1998).
- Rejitha, K. S., Ichikawa, T., Mathew, S. Thermal decomposition studies of [Ni(NH₃)₆]X₂ (X=Cl, Br) in the solid state using TG-MS and TR-XRD. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103, 515-523 (2011).
- Roberts, A. F. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances. *Combustion and Flame*, 14, 261-272 (1970).
-

Rodríguez-Reinoso, F., Martín-Martínez, J. M., Prado-Burguete, C., McEnaney, B. A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 515-516 (1987).

Román, S., Ledesma, B., Álvarez-Murillo, A., Al Kassir, A., González, J. F. Study of the devolatilization kinetics of kenaf by isoconversional methods. Influence of variables. *Environmental Engineering and Management Journal*. Pendiente de publicación (2015).

Rubinson, K. A., Rubinson, J. F. *Análisis instrumental*, 1ª edición (Prentice Hall). Capítulo 12:522-582 (2001).

Sáez, F., Cabañas, A., González, A., Murillo, J. M., Martínez, J. M., Rodríguez, J. J., Dorronsoro, J. L. Cascade impactor sampling to measure Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Biomass Combustion Processes. *Biosystems Engineering*, 86, 103-111 (2003).

Salomon, M., Schmid, E., Volkens, A., Hey, C., Holm-Müller, K., Foth, H. Towards an integrated nitrogen strategy for Germany. *Environmental Science and Policy*, 55, 158-166 (2016).

Schnatter, A. R., Rosamilia, K., Wojcik, N. C. Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes. *Chemico-Biological Interactions*, 153-154, 9-21 (2005).

Senneca, O., Chirone, R., Salatino, P., Nappi, L. Patterns and kinetics of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (1-2), 227-233 (2007a).

Senneca, O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology*, 88, 87-97 (2007b).

Sepúlveda, F. J. Aprovechamiento selectivo para la valorización integral de residuos de la industria del corcho. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura (2014).

Shafizadeh, F. Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 283-305 (1982).

Shafizadeh, F., MacGinnis, G. Chemical composition and thermal analysis of cotton-wood. *Carbohydrate Research* 16 (2) 273-282 (1970).

Shafizadeh, F., DeGroot, W. Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins. New York: Academic Press. ch. Combustion characteristics of cellulosic fuels. 1-18 (1976).

Shalaj, V. V., Mikhailov, A. G., Slobodina, E. N., Terebilov, S. V. Issues on nitrogen oxides concentration reduction in the combustion products of natural gas. *Procedia Engineering*, 113, 287-291 (2015).

Sharp, J. H. Reaction kinetics. En *Differential Thermal Analysis*, Vol. 2: Applications. Academic Press, New York, 47-77 (1972).

Shimada, S. Johnsson, M., Urbonaite, S. Thermoanalytical study on oxidation of TaC_{1-x}N_x powders by simultaneous TG-DTA-MS technique. *Thermochimica Acta*, 419, 143-148 (2004).

Simioli, P., Lupi, S., Gregorio, P., Siwinska, E., Mielzynska, D, Clonfero, E., Pavanello, S. Non-smoking coke oven worker show an occupational PAH exposure-related increase in urinary mutagens. *Mutation Research*, 562, 103-110 (2004).

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª edición (McGraw-Hill). Capítulos 11:269-289, 20:537-575 y 31:864-867 (2001).

Sonobe, T., Worasuwanarak, N. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model. *Fuel*, 87, 414-421 (2008).

Spracklen, D. V., Mickley, L. J., Logan, J. A., Hudman, R. C., Yevich, R., Flannigan, M. D., *et al.* Impacts of climate change from 200 to 2050 on wildfire activity and carbonaceous aerosol concentrations in the Western United States. *Journal Geophysical Research*, 114 (2009).

Statheropoulos, M., Kyriakou, S., Tzamtzis, N. Performance evaluation of a TG/MS system. *Thermochimica Acta*, 322, 167-173 (1998).

Stamm, A. J. Thermal degradation of wood and cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 413-417 (1956).

Steinfeld, J. I., Francisco, J. S., Hase, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2ª Edición. Prentice-Hall (1999).

Strand, M., Pagels, J., Szpila, J. A., Gudmundsson, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., *et al.* Fly ash penetration through electrostatic precipitator and flue gas condenser in a 6 MW biomass fired boiler. *Energy Fuel*, 16, 1499-1506 (2002).

Sultana, A., Kumar, A., Harfield, D. Development of agri-pellet production cost and optimum size. *Bioresource Technology*, 101, 5609-5621 (2010).

Surianarayanan, M., Uchida, T., Wakakura, M. Evolved gases by simultaneous TG-MS technique and associated thermal hazard in drying of polyacrylonitrile. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 11, 99-108 (1998).

Sutton, D., Kelleher, B., Ross, J. R. H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 73, 155-173 (2001).

Suuberg, E. M., Milosavljevic, I., Oja, V. Two-regime global kinetics of cellulose pyrolysis: the role of tar evaporation. Symposium (International) of Combustion, 26, 1515-1521 (1996).

Taralas, G., Kontominas, M. G. Kinetic modelling of VOC catalytic steam pyrolysis for tar abatement phenomena in gasification/pyrolysis technologies. Fuel, 83, 1235-1245 (2004).

Tawfiq, M. F., Aroua, M. K., Sulaiman, N. M. N. On-line CO, CO₂ emissions evaluation (benzene, toluene, xylene) determination from experimental burn of tropical biomass. Journal of Environmental Sciences, 33, 239-244 (2015).

Technical Specifications CEN/TS – solid biofuels (2004).

Technical Specifications CEN/TS – solid biofuels (2005).

Teng, H., Wei, Y. C. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. Industrial and Engineering Chemistry Research, 37, 3806-3811 (1998).

Tia, S., Bhattacharya, S. C., Wibulswas, P. Thermogravimetric analysis of Thai lignite. Energy Conversion and Management, 31, 265-276 (1991).

Tihay, V., Gillard, P. Pyrolysis gases released during the thermal decomposition of three Mediterranean species. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 88, 168-174 (2010).

Tsai, S. P., Fox, E. E., Ransdell, J. D., Wendt, J. K., Waddell, L. C., Donnelly, R. P. A hematology surveillance study of petrochemical workers exposed to benzene. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 40, 67-73 (2004).

Tzamtzis N., Karma S., Pappa A., Statheropoulos M. On-line monitoring of pine needles combustion emissions in the presence of fire retardant using a “thermogravimetry(TG)-bridge/mass spectrometry method. Analytica Chimica Acta 573-574, 439-444 (2006).

UNE-EN 14961-2:2012. Biocombustibles sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 2: Pélets de madera para uso no industrial. AENOR (2012).

UNE-CEN/TS 14775 EX. Biocombustibles sólidos. Método para la determinación del contenido en cenizas. AENOR (2007).

UNE-CEN/TS 15105 EX. Biocombustibles sólidos. Método para determinación de cloruro, sodio y potasio solubles en agua. AENOR (2008).

UNE-CEN/TS 15148 EX. Biocombustibles sólidos. Método para la determinación del contenido en materias volátiles. AENOR (2008).

-
- UNE-CEN/TS 15210-1 EX. Biocombustibles sólidos. Métodos para la determinación de la durabilidad mecánica de pélets y briquetas. AENOR (2008).
- UNE-CEN/TS 164001 EX. Biocombustibles sólidos. Método para la determinación del poder calorífico. AENOR. 2005.
- Vamvuka, D., Kastanaki, E., Lasithiotakis, M., Papanicolaou, C. Combustion behavior of xylite/lignite mixtures. *Carbon*, 42, 351-359 (2004).
- van Berkel, A. I., Brem, G. En: Bridgwater, A. V., Boocock, D. G. B. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. CPL Press, UK (2006).
- Varol, M., Atimtay, A. T., Bay, B., Olgun, H. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 510, 195-201 (2010).
- Verma, K., Bram, S., Delattin, F., Laha, P., Vandendael, I., Hubin, A., De Ruyck, J. Agro-pellets for domestic heating boilers: Standard laboratory and real life performance. *Applied Energy*, 90, 17-23 (2012).
- Verma, V. K., Bram, S., Gauthier, G., De Ruyck, J. Performance of a domestic pellet boiler as a function of operational loads: Part-2. *Biomass and Bioenergy*, 35, 272-279 (2011).
- Wang, J. D., Chen, J. D. Acute and chronic neurological symptoms among paint workers exposed to mixtures of organic solvents. *Environmental Research*, 61, 107-116 (1993).
- Wannapeera, J., Fungtammasan, B., Worasuwanarak, N. Effects of Temperature and Holding Time during Torrefaction on the Pyrolysis Behaviors of Woody Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2011).
- Wei, W., Cui, B., Jiang, X., Lu, L. The catalytic effect of NiO on thermal decomposition of nitrocellulose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102, 863-866 (2010).
- Weldemichael, Y., Assefa, G. Assessing the energy production and GHG (greenhouse gas) emissions mitigation potential of biomass resources for Alberta. *Journal of Cleaner Production*, en vías de publicación (2015).
- White, J. E., Catallo, W. J., Legendre, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 1-33 (2011).
- Williams, P. T., Besler, S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, 7, 223-250 (1996).
- Williams, A., Jones, J. M., Ma, L., Pourkashanian, M. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 113-137 (2012).
-

-
- Win-Shwe, T., Fujimaki, H. Neurotoxicity of toluene. *Toxicology Letters*, 198, 93-99 (2010).
- Worasuwannarak, N., Sonobe, T., Tanthapanichakoon, W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk and corncob by TG-MS technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 265-271 (2007).
- Wu, G., Lu, C., Ling, L., Lu, Y. Comparative investigation on the thermal degradation and stabilization of carbon fiber precursors. *Polymer Bulletin*, 62, 667-678 (2009).
- Wu, M. R., Schott, D. L., Lodewijks, G. Physical properties of solid biomass. *Biomass and Bioenergy*. doi:10.1016/j.biombioe.2011.02.020 (2011).
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, DH, Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781-1788 (2007).
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Ho Lee, D., Tee Liang, D. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. *Combustion and Flame*, 146, 605-611 (2006).
- Yu, I. T., Lee, N. L., Zhang, X. H., Chen, W. Q., Lam, Y. T., Wong, T. W. Occupational exposure to mixtures of organic solvents increases the risk of neurological symptoms among printing workers in Hong Kong. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 46, 323-330 (2004).
- Yu, H-M., Zhang, Q-H., Qi, L-J., Lu, C-W. Xi, T-G. Luo, L. Thermal kinetic analysis of InN by TG-MS combined with Pulse TA. *Thermochimica Acta*, 451, 10-15 (2006).
- Yu, Q., Brage, C., Nordgreen, T., Sjöström, K. Effects of Chinese dolomites on tar cracking in gasification of birch. *Fuel*, 88, 1922-1926 (2009).
- Yun, Y.; Yao, G., Yue, H., Guo, L., Qin, G., Li, G., Sang, N. SO₂ inhalation causes synaptic injury in rat hippocampus via its derivatives in vivo. *Chemosphere*, 93, 2426-2432 (2013).
- Yung, Y., Gao, R., Yue, H., Li, G., Zhu, N., Sang, N. Synergistic effects of particulate matter (PM₁₀) and SO₂ on human non-small cell lung cancer A549 via ROS-mediated NF-κB activation. *Journal of Environmental Sciences*, 31, 146-153 (2015).
- Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass and Bioenergy*, 23, 357-366 (2002).
- Zhang, Y., Cao, F. Is it time to tackle PM_{2.5} air pollutions in China from biomass-burning emissions? *Environmental Pollution*, 202, 217-219 (2015).

Zhao, Y., Hu, H., Jin, L., He, X., Wu, B. Pyrolysis behavior of vitrinite and inertinite from Chinese Pingshuo coal by TG-MS. *Fuel Processing Technology*, Article in press (2010).

Zhao, M., Yang, X., Church, T. L., Harris, A. T. Interaction between a bimetallic Ni-Co catalyst and micrometer-sized CaO for enhanced H₂ production during cellulose decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 421-431 (2011).