



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

Pirólisis lenta de la Cortaderia Selloana utilizando la metodología de superficie de respuesta

(Slow pyrolysis of Cortaderia Selloana using response surface methodology)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Pablo Albo Cuesta





TÍTULO	Pirólisis lenta de la Cortaderia Selloana utilizando la metodología de superficie de respuesta.					
AUTOR	Pablo Albo Cuesta					
DIRECTOR/CODIRECTOR	Josefa Fernández Ferreras / Severiano Fidencio Pérez Remesal					
TITULACIÓN	Ingeniería química FECHA 14/07/2023					

PALABRAS CLAVE

Pirólisis lenta, Cortaderia Selloana, Diseño central compuesto rotable, Minitab, caracterización.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El rápido crecimiento de la población junto con el desarrollo de la economía mundial, están provocando un incremento exponencial de la demanda de energía, además de productos químicos. Actualmente, los combustibles fósiles son la principal fuente de ambos, pero son finitos y no renovables, por lo que interesa investigar nuevas materias primas.

La biomasa es un recurso renovable, limpio, sostenible y neutro en emisiones de CO_2 . Este trabajo se centra en la valorización mediante pirólisis de la Cortaderia Selloana, que es una especie invasora conocida popularmente como plumero que provoca considerables gastos para su control. Para ello, se ha empleado un diseño central compuesto rotable a partir del cual se han obtenido las diferentes condiciones de operación mediante el software Minitab.

El trabajo tiene como objetivo el estudio cuantitativo de la influencia de la temperatura, caudal de nitrógeno y tamaño de partícula de la materia prima en el rendimiento de la fracción sólida, líquida y gaseosa de pirólisis, que permitirá la optimización del proceso, además de llevar a cabo la caracterización del pH y densidad del líquido, poder calorífico del sólido y evolución de los grupos funcionales por FTIR.

RESULTADOS

A partir del software, se han diseñado y llevado a cabo 19 experimentos de pirólisis, de los cuales únicamente 5 (centrales) tenían las mismas condiciones de operación. Los 14 experimentos restantes (6 axiales y 8 factoriales), cuentan con una temperatura (300-600°C), caudal de nitrógeno (0.1-0.3 L/min) y tamaño de partícula (1.5-4 mm) diferentes dentro de los rangos mostrados. Una vez realizados los diferentes experimentos, se introdujeron en el software los porcentajes de las fracciones obtenidas, se llevó a cabo un análisis de la varianza y se determinaron las ecuaciones matemáticas que muestran





la influencia de estos tres factores en el rendimiento de líquido, sólido y gas, así como su nivel de significancia y se determinaron las condiciones óptimas que maximizan la fracción sólida, líquida o conjuntamente ambas, ya que son las de mayor interés.

La temperatura es el factor más influyente en el rendimiento de los tres productos. A medida que este factor aumenta, los rendimientos de líquido y gas aumentan consiguiéndose un máximo a 566.67 °C para el líquido y a 600 °C para el gas, mientras que el del sólido disminuye alcanzando su máximo valor a 300 °C.

El caudal es otro de los factores más influyentes. Para el rendimiento líquido, un aumento del caudal supone una disminución de este al principio para luego aumentar, mientras que el rendimiento de gas experimenta un aumento con el incremento del caudal.

El tamaño de partícula es un factor no significativo para los tres rendimientos.

La determinación del pH (valores entre 3.259 y 4.715), densidad (valores entre 0.979 y 1.027 g/mL) y FTIR del líquido indican que este es una disolución acuosa rica en ácidos carboxílicos además de otros compuestos orgánicos como alcoholes y compuestos carbonílicos. Por otro lado, se ha llevado a cabo un análisis del poder calorífico del producto sólido resultante, oscilando sus valores entre 20.4 y 26 MJ/kg cercanos a los de un carbón bituminoso.

CONCLUSIONES

A partir del software Minitab, se ha podido determinar que las únicas variables significativas en el rendimiento líquido son la temperatura y caudal, mientras que en el rendimiento sólido es sólo la temperatura.

Además, se han obtenido las condiciones óptimas que maximizan los rendimientos de las fracciones sólida y líquida. Asimismo, se ha maximizado el rendimiento de su conjunto minimizando el gas, siendo la Tª de 345.46 °C, el caudal de 0.1 L/min y el tamaño de 4 mm.

La caracterización más completa de la fracción líquida o el estudio de otros usos posibles de la fracción sólida decidirán las mejores condiciones de pirólisis a utilizar.

BIBLIOGRAFÍA

Pérez, A., Ruiz, B., Fuente, E., Calvo, L. F., & Paniagua, S. (2021). Pyrolysis technology for Cortaderia Selloana invasive species. Prospects in the biomass energy sector. *Renewable Energy*, *169*, 178-190.





TITLE	Slow pyrolysis of Cortaderia Selloana using response surface methodology					
AUTHOR	Pablo Albo Cuesta					
DIRECTOR/CODIRECTOR	Josefa Fernández Ferreras / Severiano Fidencio Pérez Remesal					
TITULATION	Chemical engineering DATE 14/07/2023					

KEYWORDS

Slow pyrolysis, Cortaderia Selloana, rotatable composite central design, Minitab, characterization

PROBLEM STATEMENT/SCOPE

Rapid population growth coupled with the development of the world economy is causing an exponential increase in the demand for energy, as well as chemicals. Currently, fossil fuels are the main source of both, but they are finite and nonrenewable, so it is of interest to investigate new raw materials.

Biomass is a renewable, clean, sustainable and CO_2 emissions neutral resource. This work focuses on the valorization by pyrolysis of Cortaderia Selloana, which is an invasive species popularly known as feather duster which control causes considerable costs. For this purpose, a rotatable composite central design has been used, from which the different operating conditions have been obtained using Minitab software.

The aim of this work is the quantitative study of the influence of temperature, nitrogen flow rate and particle size of the raw material on the yield of the solid, liquid, and gaseous pyrolysis fraction, which will allow the optimization of the process, as well as the characterization of the pH and density of the liquid, the calorific value of the solid and the evolution of the functional groups by FTIR.

RESULTS

Using the software, 19 pyrolysis experiments were designed and carried out, which only 5 (central) had the same operating conditions. The remaining 14 experiments (6 axial and 8 factorial), have different temperature (300-600°C), nitrogen flow rate (0.1-0.3 L/min) and particle size (1.5-4 mm) within the ranges shown. Once the different experiments were carried out, the percentages of the fractions obtained were introduced in the software, an analysis of variance was carried out and the mathematical equations that show the influence of these three factors on the yield of liquid, solid and gas were determined, as well as their level of significance and the optimum conditions





that maximize the solid and liquid fraction or jointly the solid and liquid fractions, of greater interest, were determined.

Temperature is the most influential factor on the yield of the three products. As this factor increases, the yields of liquid and gas increase, reaching a maximum at 566.67 °C for the liquid and 600 °C for the gas, while that of the solid decreases, reaching its maximum value at 300 °C.

Flow rate is another of the most influential factors. For the liquid yield, an increase in flow rate means a decrease in flow rate at first and then an increase, while the gas yield experiences an increase with increasing flow rate.

Particle size is a non-significant factor for all three yields.

The determination of the pH (values between 3.259 and 4.715), density (values between 0.979 and 1.027 g/mL) and FTIR of the liquid indicate that it is an aqueous solution rich in carboxylic acids in addition to other organic compounds such as alcohols and carbonyl compounds. On the other hand, an analysis of the calorific value of the resulting solid product has been carried out, with values ranging between 20.4 and 26 MJ/kg close to those of a bituminous coal.

CONCLUSIONS

As from the Minitab software, it has been determined that the only significant variables in the liquid yield are temperature and flow rate, while in the solid yield it is only temperature.

In addition, the optimum conditions that maximize the yields of the solid and liquid fractions have been obtained. Likewise, the yield of the whole has been maximized by minimizing the gas, being the T^a of 345.46 °C, the flow rate of 0.1 L/min and the size of 4 mm.

The most complete characterization of the liquid fraction or the study of other possible uses of the solid fraction will decide the best pyrolysis conditions to be used.

BIBLIOGRAPHY/REFERENCES

Pérez, A., Ruiz, B., Fuente, E., Calvo, L. F., & Paniagua, S. (2021). Pyrolysis technology for Cortaderia Selloana invasive species. Prospects in the biomass energy sector. Renewable Energy, 169, 178-190.





ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ESPECIES EXÓTICAS INVASORAS	1
1.2. CORTADERIA SELLOANA	3
1.2.1. Características generales	3
1.2.2. Distribución en Cantabria	5
1.3. PIRÓLISIS	6
1.4. DISEÑO CENTRAL COMPUESTO ROTABLE	8
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	11
3. DESARROLLO	12
3.1. MATERIAL	12
3.2. EQUIPO EXPERIMENTAL	13
3.2.1. Pirólisis	13
3.2.2. Caracterización de materias primas y productos	15
3.3. PROCEDIMIENTO	17
3.3.1. Diseño experimental	17
3.3.2. Procedimiento de pirólisis	19
3.3.3. Caracterización de materias primas y productos	20
4. RESULTADOS	23
4.1. RENDIMIENTO DEL LÍQUIDO	25
4.2. RENDIMIENTO DEL SÓLIDO	28
4.3. RENDIMIENTO DEL GAS	31
4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS	
4.4.1. pH	
4.4.2. Densidad	
4.4.3. Poder calorífico	





4.4.4. Análisis por FTIR	. 40
5.CONCLUSIONES	. 44
6.TRABAJOS FUTUROS	. 45
7.REFERENCIAS	. 46
Anexo. Revisión bibliográfica	. 50





ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Porcentaje de EEI por lugar de origen (modificada)	2
Figura 2. Porcentaje de las vías de introducción de EEI en Cantabria (modificada)	3
Figura 3. Cortaderia Selloana	3
Figura 4. Distribución Cortaderia Selloana en Cantabria (modificada)	5
Figura 5. Molino de cuchillas	13
Figura 6. Reactor de cuarzo	13
Figura 7. Horno y controlador	14
Figura 8. Codo inferior	14
Figura 9. Codo superior.	14
Figura 10. Erlenmeyer	15
Figura 11. Borboteadores	15
Figura 12. Controlador de N2	15
Figura 13. Tamices y tamizadora	16
Figura 14. pH-metro	16
Figura 15. Pipeta y balanza de alta precisión	16
Figura 16. Calorímetro IKA C5003 Control	17
Figura 17. Espectrómetro IR y prensa de vacío	17
Figura 18. Instalación del montaje para la pirólisis	20
Figura 19. Gráficas de superficie y contorno: efecto de la temperatura y caudal de	N2
con un tamaño fijo de partícula de 2.75 mm	26
Figura 20. Comportamiento de los diferentes factores	28
Figura 21 . Gráficas de superficie y contorno: efecto de la temperatura y caudal de	N2
con un tamaño fijo de partícula de 2.75 mm	30
Figura 22. Gráficas de superficie y contorno: efecto del tamaño y temperatura con	un
caudal fijo de 0.2 L/min	30
Figura 23. Comportamiento de los distintos factores	31
Figura 24. Gráficas de superficie y contorno: efecto de la temperatura y caudal de	N2
con un tamaño fijo de partícula de 2.75 mm	33
Figura 25. Comportamiento de los factores	34



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación



Figura 26. Comportamiento de los factores	36
Figura 27. Análisis FTIR de hojas, tallos y semillas.	41
Figura 28. Espectros IR de: A) Celulosa, B) Hemicelulosa y C) Lignina	42
Figura 29. Análisis FTIR muestra sólida a 600°C, 0.2 L/min y 2.8 mm	43
Figura 30. Análisis FTIR muestra líquida a 600°C, 0.2 L/min y 2.8 mm	43





ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Código y valor real de las variables	10
Tabla 2. Proporciones de cada parte del plumero	12
Tabla 3. Variables independientes y sus niveles para CCRD	18
Tabla 4. Diseño central compuesto rotable de experimentos para el estudio de tr	res
factores experimentales en niveles codificados y reales	18
Tabla 5. Resultados experimentales	24
Tabla 6. Análisis de la varianza del rendimiento líquido	25
Tabla 7. Análisis de la varianza del rendimiento sólido	29
Tabla 8. Análisis de la varianza del rendimiento de gas	32
Tabla 9. pH obtenidos para los diferentes experimentos	35
Tabla 10. Análisis de la varianza del pH	36
Tabla 11. Valores densidad para cada uno de los experimentos	37
Tabla 12. Análisis de la varianza de la densidad	38
Tabla 13. Valores del poder calorífico (MJ/kg) de la fracción sólida de pirólisis	39
Tabla 14. Análisis de la varianza del poder calorífico	40





1. INTRODUCCIÓN

1.1. ESPECIES EXÓTICAS INVASORAS

El desplazamiento de especies desde su área de origen hasta otros emplazamientos geográficos inaccesibles por medio de los mecanismos biológicos de la propia especie es un fenómeno que independientemente de su naturaleza se lleva realizando desde el descubrimiento del Nuevo Mundo. Las especies que sufren este desplazamiento de su área de origen reciben el nombre de exóticas. Esta práctica experimentó un especial aumento a partir del siglo XVI con el establecimiento de las grandes conexiones intercontinentales y se multiplicó a lo largo de la segunda mitad del siglo XX a consecuencia de la globalización. El auge de las relaciones comerciales y la creación de mercados comunes después, llevaron al movimiento de especies anulando el efecto de las barreras geográficas. A su vez, los avances tecnológicos en el transporte llevaron a una mejora en la supervivencia de especies durante su transporte (Gobierno de Cantabria, 2017; Capdevila-Argüelles et al., 2013).

Como resultado, se estima que en torno al 10-15% de las más de 12.000 especies exóticas incluidas en el inventario europeo son invasoras. Lo que significa que esas especies que han sido introducidas por la acción humana han logrado transformarse fuera de su ámbito natural, se han adaptado a su nuevo territorio, han llegado a implantarse y a constituir un factor de cambio y una amenaza para la biodiversidad, economía y/o salud humana.

Las especies exóticas más comunes son las de flora terrestre, de las que se distinguen dos tipos: las adventicias y las naturalizadas. Las primeras son aquellas que se establecen de forma espontánea en un determinado hábitat, pero sin capacidad de prosperar por sí solas, mientras que las segundas se aclimatan y resisten la competencia de las demás. Estas últimas, que son capaces de germinar rápidamente y mantener la viabilidad de sus semillas durante largo tiempo, multiplican su población y pasan a ser consideradas invasoras. Aquellas especies naturalizadas que habiendo demostrado su carácter invasor presentan una escasa abundancia son conocidas como potenciales invasores (Gobierno de Cantabria, 2017).



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación



En España existen alrededor de 1500 especies exóticas en el medio natural, de las cuales 180 están incluidas en el Catálogo Nacional de Especies Exóticas Invasoras (EEI). Esto implica que hay evidencia científica suficiente que demuestra la amenaza que representa para las especies autóctonas, los hábitats y los ecosistemas en España (Gallardo & Capdevila, 2018).

Las áreas costeras de Cantabria, al igual que las del resto de la península ibérica, tienen una mayor capacidad para albergar EEI en comparación con las zonas continentales alejadas del mar. La alta densidad de población junto con el alto grado de urbanización, los flujos de transporte y las condiciones climatológicas favorables han contribuido al establecimiento de la mayor parte de EEI presentes en la comunidad.

En Cantabria, se han podido registrar un total de 86 especies de flora procedentes de diferentes emplazamientos, de las cuales el 72% son EEI. Como se puede observar en la Figura 1, el 56 % de estas especies proceden de América mientras que el resto provienen de Asia, África, Mediterráneo, Australia y Europa.



Figura 1. Porcentaje de EEI por lugar de origen (modificada).

Con respecto a las formas de entrada, el 47% de EEI han sido introducidas de forma involuntaria o accidental, por medio de transporte de mercancía en forma de contaminantes de otros productos. El 53 % restante (introducciones intencionadas) se reparte entre los cultivos con fines ornamentales (42%) y cultivos agrícolas y forrajeros (11%) (Gobierno de Cantabria, 2017).







Figura 2. Porcentaje de las vías de introducción de EEI en Cantabria (modificada).

1.2. CORTADERIA SELLOANA

1.2.1. Características generales

La Cortaderia Selloana, más conocida como plumero, es una planta perenne de origen sudamericano, que forma grandes macollas de hasta 3 y 4 metros de altura constituidas por largas hojas de hasta 2 cm de ancho y 1,8 m de largo. En el centro de la planta se disponen los tallos, que son rectos y largos. Al final de estos se encuentran las flores, que son de color blanco o rosa pálido.



Figura 3. Cortaderia Selloana.





Esta especie, que apenas presenta exigencias ecológicas, soporta condiciones extremas con respecto a otras especies en lo relativo a diferentes aspectos:

-**Condiciones higrófilas:** aunque es altamente tolerante a períodos de sequía, no puede prosperar en ambientes extremadamente secos, por lo que prefiere ambientes con humedad.

-Condiciones edáficas: se encuentra en todo tipo de suelos y es tolerante a aquellos pobres en nutrientes, poco desarrollados y ricos en arcillas. Tiene una alta tolerancia a terrenos con presencia de gran cantidad de sales, pero muestra preferencia por terrenos frescos y ricos en nutrientes. Además, es capaz de proliferar en cantidades muy pequeñas de sustrato como puede ser bordes de aceras, juntas de baldosas...

-Condiciones termoclimáticas: resiste y tolera condiciones adversas puntuales como el frio o el calor, pero se trata de una especie que muestra preferencia por ambientes con temperaturas suaves (Gobierno de Cantabria, 2015).

Desde el punto de vista reproductivo, se reproduce sexualmente liberando grandes cantidades de semillas muy ligeras, bien adaptadas a la dispersión a larga distancia por el viento, lo que hace que su diseminación sea prácticamente incontrolable. Es importante destacar que C. selloana es una especie ginodioica, lo que implica que algunos individuos presentan flores femeninas, mientras que otros tienen flores hermafroditas (Cires et al., 2022).

La presencia de esta especie provoca importantes impactos socioeconómicos que están relacionados con los impactos sobre la biodiversidad y los espacios naturales:

-Disminuye la biodiversidad., ya que compite con las plantas nativas pudiendo llegar a desplazar algunas especies sobre todo en zonas húmedas.

-Supone grandes cantidades de material inflamable, la acumulación de hojas e inflorescencias secas aumenta el riesgo de incendios.

-Disminuye valor paisajístico y limita el uso del terreno.

-Compite con nuevas plantas por el agua y los nutrientes provocando así una ralentización de la sucesión natural de la vegetación, obstaculiza el acceso y puede infestar con semillas frutos destinados a la exportación.





-Disminuye la concentración de nitrógeno del suelo.

A su vez, se ha constatado que durante la época de floración de la planta se produce un incremento de los casos de alergia respiratoria (Gobierno de España, 2018) (Alcalde et al., 2010).

1.2.2. Distribución en Cantabria

Esta especie se ha asentado ampliamente en una gran cantidad de ambientes en la franja costera, donde se halla el mayor porcentaje de población residente y estacional de Cantabria, lo que lleva a que esta especie invasora de flora sea la más popular y con mayor grado de sensibilización pública.

Según se puede observar en un plan de análisis y estudio que llevó a cabo el Gobierno de Cantabria, el área principal de distribución de esta especie afecta al territorio costero, aunque con mayor frecuencia se observa un avance hacia el interior. De los 102 municipios de la región, el plumero se encuentra presente en 83 de ellos. Además, en este plan elaborado por el Gobierno de Cantabria, viene recogida la distribución de la Cortaderia Selloana en función de la distribución y densidad.



Figura 4. Distribución Cortaderia Selloana en Cantabria (modificada).

En la figura anterior, se puede ver que cada municipio de Cantabria tiene un color diferente y la interpretación de cada color es la siguiente:

-Sin presencia (Azul): Aquellos municipios en los que no se ha detectado ningún ejemplar de esta especie.





-Elementos aislados (Verde): Municipios en los que se han detectado ejemplares aislados, por lo general de corto porte y edad, los cuales se encuentran entremezclados con la vegetación autóctona.

-Elementos dispersos (Amarillo): La presencia de ejemplares comienza a ser más visible, en pequeñas poblaciones y localizadas.

-Presencia continua (Naranja): Existen varios focos consolidados y de considerable tamaño y densidad.

-Grandes masas continuas (Rojo): Se encuentran formando grandes masas que se asientan sobre amplias zonas invadidas (Gobierno de Cantabria, 2015).

1.3. PIRÓLISIS

Existen numerosos procesos de conversión termoquímica a través de los cuales se obtienen combustibles y productos químicos de interés a partir de biomasa. Estos procesos se pueden dividir en cuatro subcategorías dependiendo de los parámetros de operación: combustión, gasificación, licuefacción y pirólisis. A partir de cada uno de estos procesos se obtienen diferentes productos intermedios y finales. Este TFG se va a centrar exclusivamente en el proceso de pirólisis.

La pirólisis consiste en la degradación térmica de materia orgánica en ausencia de oxígeno molecular, de forma que dicha materia se descompone mediante calor sin que tengan lugar las reacciones de combustión. Entre las características de dicho tratamiento, cabe destacar las siguientes:

- La presencia de oxígeno se limita a la cantidad presente en la materia a tratar.
- Las temperaturas de trabajo oscilan entre los 300 y 800°C.
- Los productos que se obtienen son los siguientes:
 - Líquido compuesto principalmente por hidrocarburos de cadenas largas (bioaceites) y otros compuestos orgánicos.
 - 2. Sólido formado por aquellos materiales no volátiles (biocarbón).
 - 3. Gas formado principalmente por CO, CO_2 , H_2 , CH_4 y compuestos más volátiles procedentes del cracking de moléculas orgánicas (biogas).





Es posible obtener provecho de los residuos líquidos y gaseosos mediante una combustión a través de un ciclo de vapor para generar electricidad. Así mismo, los residuos sólidos pueden emplearse como combustible en instalaciones industriales, como las plantas de producción de cemento (MITECO, 2022).

Este proceso complejo se lleva a cabo a través de un conjunto de reacciones influenciadas por factores como: la estructura y la composición de la materia prima, la tecnología empleada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso.

-Composición. La relevancia principal de esta variable radica en su contribución a la generación productos primarios que posteriormente derivarán a los secundarios.

-Temperatura. Debido a que la pirólisis es un proceso endotérmico, la temperatura y la velocidad de calentamiento serán variables determinantes en el proceso. La temperatura favorece la ruptura de moléculas complejas dando lugar a otras más sencillas, causando así el aumento de la producción de gas a costa de la disminución de los rendimientos de sólido y líquido.

-Tiempo de residencia. El tiempo de residencia de los volátiles desprendidos en la zona de reacción es otro factor importante ya que los mayores rendimientos de gases se originan a tiempos de residencia elevados, puesto que se favorecen las reacciones de craqueo de los alquitranes.

-Humedad. Tiene una influencia indirecta en la pirólisis, varía parámetros como la temperatura, atmósfera, e incluso puede afectar a los tiempos de residencia. Generalmente la pirólisis de partículas húmedas tiene lugar a temperaturas más bajas, debido a que parte del calor suministrado se emplea para evaporar la humedad de la muestra.

-Rampa de calentamiento. La velocidad de calentamiento puede variar el tipo de reacciones, además de afectar al consumo energético del proceso.

-Tipo de reactor. Dependiendo de éste, se producen diferentes transferencias de calor.

-Otros factores que pueden afectar al proceso de pirólisis son el caudal de alimentación, el tamaño de partícula, catalizadores...Tanto el caudal de alimentación como el tamaño





de partícula pueden producir cambios en el fenómeno de transmisión de calor, afectando así a la temperatura real de los materiales (Pedraja Santiago, 2016) (Canales, 2017).

En función de las condiciones de operación, se distinguen 3 tipos de pirólisis:

- Convencional. Este tipo de pirólisis alcanza temperaturas comprendidas entre 500-600°C, con una velocidad de calentamiento lenta y un tiempo de residencia entre 5 y 30 minutos. En estas condiciones se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases en proporciones significativas.
- Rápida. La temperatura que llega a alcanzar es de unos 650 °C, la velocidad de calentamiento es muy rápida y el tiempo de residencia está comprendido entre 0.5 y 5 segundos. Se emplea sobre todo para la producción de bioaceites, debido a que los rendimientos en peso de esta fracción son mayores a los que se obtienen con la convencional.
- Flash: alcanza temperaturas superiores a 650°C, la velocidad de calentamiento es muy rápida también y el tiempo de residencia es inferior a 1 segundo, siendo la fracción de gas la más importante (Urien Pinedo, 2013).

En función de la temperatura de pirólisis, ésta se desarrolla en dos etapas; una primera etapa la cual tiene lugar a temperaturas menores de 400 °C donde tienen lugar las reacciones primarias y una segunda a temperaturas mayores característica de las reacciones secundarias.

Durante la primera etapa se produce la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina y se da por finalizada a una temperatura comprendida entre 450-500°C (Caballero et al., 1996).

En la segunda etapa, aparte de las reacciones de descomposición secundaria en el producto sólido, se incluyen las reacciones secundarias entre los volátiles liberados en el proceso, siendo éstas el craqueo, oxidación parcial y reacciones de polimerización y condensación (Morf et al., 2002).

1.4. DISEÑO CENTRAL COMPUESTO ROTABLE

La metodología de superficie de respuesta (RSM) fue introducida por Box y Wilson en 1951 y posteriormente fue mejorada por Box y Hunter. Se trata de un conjunto de





técnicas matemáticas y estadísticas útiles para el modelado y el análisis de problemas en los que una respuesta de interés depende de diferentes variables y el objetivo es optimizar esta respuesta. Esta metodología se utiliza generalmente para determinar las condiciones óptimas del proceso.

El primer requisito en la metodología de superficie respuesta implica la planificación de experimentos con el fin de obtener una medición precisa y confiable de la respuesta de interés. Para ello, es necesario utilizar una técnica de diseño experimental apta. Las técnicas de diseño experimental más empleadas para el análisis y modelado de procesos son los diseños factoriales completos, factoriales parciales y centrales compuestos rotables. El diseño factorial completo requiere como mínimo tres niveles por variable para poder estimar los coeficientes de los términos cuadráticos en el modelo de respuesta, mientras que el parcial requiere menos experimentos. No obstante, el primer diseño resulta especialmente útil cuando se tiene conocimiento previo de que ciertas variables no presentan interacción (Aslan, 2008). En este trabajo, se emplea la superficie de respuesta basada en el diseño compuesto central (CCD) para optimizar las condiciones de pirólisis lenta de la biomasa. Este diseño, se trata de un método adecuado para ajustar una superficie cuadrática y ayuda a optimizar los parámetros efectivos con un número mínimo de experimentos, así como analizar la interacción entre los parámetros.

El número de experimento requeridos para el diseño central compuesto rotable (CCRD según sus siglas en inglés) incluye la factorial estándar de 2 k cuyo origen es el centro, donde k es el número de variables, 2 k puntos fijos axialmente a una distancia, digamos α , del centro (para generar los términos cuadráticos y pruebas replicadas en el centro). Los puntos axiales se seleccionan de manera que la rotación sea posible, asegurando así, que la varianza de la predicción del modelo sea constante en todos los puntos equidistantes del centro de diseño. Las repeticiones de la prueba en el centro son fundamentales, ya que a partir de estas se consigue una estimación independiente del error experimental. El número de puntos centrales (repeticiones) depende del número de variables consideradas en el diseño y generalmente está entre 3 y 10. Para tres variables, el número recomendado de pruebas en el centro es cinco. Por lo tanto, el número total de pruebas necesarias para las tres variables independientes es





2 3 +(2×3) +5=19 (Obeng et al., 2005). Como ya se ha mencionado antes, para garantizar la rotabilidad del CCD, los puntos axiales deben estar a una distancia del centro de α , cuyo valor viene dado por la ecuación 1:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} = \sqrt[4]{2^3} = 1.682 \qquad (1)$$

Una vez establecidos los rangos deseados de los valores de las tres variables, estos son codificados para que estén en ±1 para los puntos factoriales, ± α para los axiales y 0 para los centrales. Los códigos se calculan como funciones del rango de interés de cada factor, según se indica en la Tabla 1.

CÓDIGO	VALOR REAL DE LA VARIABLE				
-α	x _{min}				
-1	$\frac{(x_{max}+x_{min})}{2}-\frac{(x_{max}-x_{min})}{2\alpha}$				
0	$\frac{(x_{max} + x_{\min})}{2}$				
+1	$\frac{(x_{max} + x_{min})}{2} + \frac{(x_{max} - x_{min})}{2\alpha}$				
+α	x _{max}				

Tabla 1. Código y valor real de las variables.

Una vez obtenidos los datos de respuesta a partir de los experimentos realizados, se lleva a cabo un análisis de regresión para determinar los coeficientes del modelo de respuesta ($a_1, a_2, ..., a_n$), sus errores estándar y significación. Además de los términos de constante (a_0) y error (ϵ), el modelo de respuesta incluye:

-Términos lineales en cada una de las variables (x1, x2, ..., xn)

-Términos al cuadrado en cada una de las variables (x1², x2², ... x n²)

-Términos de interacción de primer orden para cada combinación pareada ($x_1x_2, x_1x_3, ..., x_{n-i}x_n$).

Además, se realiza un análisis de varianza (ANOVA) detallado para determinar la significancia estadística de los componentes lineales, cuadráticos e interacciones del modelo de respuesta. El valor de este análisis radica en la identificación de factores estadísticamente significativos, lo cual permite una predicción confiable del rendimiento





mediante la interpolación dentro del rango de los datos y facilita la construcción de gráficos de superficie de respuesta (3-D) los cuales ayudan a comprender el proceso investigado y visualizar de manera efectiva los efectos de los factores en la respuesta.

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

En los últimos años, el rápido crecimiento de la población y el desarrollo de la economía mundial están causando un incremento exponencial de la demanda de energía y productos químicos. Actualmente, los combustibles fósiles son la principal fuente de ambos. Todos estos combustibles son finitos, por lo que se están desarrollando diferentes líneas de investigación sobre fuentes renovables.

Además del agotamiento de las materias primas no renovables, hay una creciente conciencia ambiental que ha motivado la valorización de la biomasa para la producción de materias primas y energía. El uso de biomasa procedente de plantas contribuye a la regeneración de tierras degradadas, aumento de la biodiversidad y generación de trabajo en zonas deprimidas socialmente, además de disminuir la acumulación de CO_2 ya que el carbono es fijado previamente durante su crecimiento. Este trabajo pretende contribuir a obtener combustibles y productos químicos a partir del problemático plumero, empleando la pirólisis como medio de valorización. Es importante señalar que con este trabajo se contribuye a la consecución de los ODS: 7 (energía sostenible y no contaminante), 8 (trabajo decente y crecimiento económico), 12 (producción y consumos responsables), 13 (acción por el clima) y 15 (ecosistemas terrestres).

En trabajos anteriores se han llevado a cabo experimentos de pirólisis de diferentes materiales lignocelulósicos o de biomasa residual, como son lodos de depuradora, serrín, residuos de café y también de residuos textiles.

En este trabajo se han realizado experimentos de pirólisis del plumero estudiando el efecto tres variables del proceso: la temperatura, el flujo de N_2 y el tamaño de partícula.

Los objetivos de este trabajo son:

 Diseñar la experimentación mediante un diseño central compuesto rotable (CCRD), utilizando el software estadístico Minitab.





- Llevar a cabo los experimentos de pirólisis y estudiar la influencia de la temperatura, flujo de nitrógeno y tamaño de partícula, así como su interacción en el rendimiento de las diferentes fracciones de pirólisis, mediante la obtención de un modelo de superficie de respuesta.
- 3. Analizar la influencia de los factores anteriores en las características de los productos líquidos y sólidos. En este caso, las características que se han analizado han sido el pH y densidad del líquido y poder calorífico del sólido. También se estudiará la evolución de grupos funcionales.
- 4. Determinar las condiciones óptimas de trabajo para obtener mayores rendimientos de sólido, líquido, así como de ambos conjuntamente.

3. DESARROLLO

3.1. MATERIAL

La Cortaderia Selloana fue recolectada en septiembre del 2022 en una zona de Cantabria y proporcionada para su estudio separada en sus partes ya secas: tallos, hojas y semillas. A la hora de elaborar los 6 gramos de muestra necesarios para cada experimento de pirólisis, las proporciones que se han usado de cada una de las partes del plumero han sido las siguientes (de acuerdo con un estudio previo de composición):

HOJAS	TALLO	SEMILLAS		
70%	24%	6%		

Tabla 2. Proporciones de cada parte del plumero.

Por ello, se han molido y tamizado muchas más veces las hojas ya que la cantidad requerida para realizar las muestras era superior a las otras dos partes. Concretamente por cada muestra sometida a pirólisis (6 gr) se han necesitado 4.2 gr de hojas, 1.44 gr de tallo y 0.36 gr de semillas.

Las 3 partes han sido molidas en un molinillo de cuchillas como el que se muestra en la siguiente figura:







Figura 5. Molino de cuchillas.

Cabe destacar que en el proceso de molienda cada parte ha sido molida durante tiempos diferentes. Se han necesitado unos 10 segundos para moler las hojas, 15 segundos para los tallos y a la hora de moler las semillas se ha comprobado que estas no se pueden moler.

3.2. EQUIPO EXPERIMENTAL

3.2.1. Pirólisis

Los experimentos de pirólisis han sido llevados a cabo en una instalación cuyo montaje consta de las siguientes partes:

-**Reactor de cuarzo**. En su interior se introducen 6 gramos de Cortaderia Selloana y lana de vidrio que actúa como soporte del sólido. Se le echa vaselina en ambos extremos para facilitar su unión con ambos codos. Se emplea un reactor de cuarzo ya que soporta mayores temperaturas que uno de vidrio.



Figura 6. Reactor de cuarzo.

-Horno eléctrico vertical ("ISUNI"). En él, se introduce el reactor de forma que el pliegue del reactor coincida con el termostato de este y se conecta su controlador a partir del





cual se han creado diferentes programas en función de las distintas temperaturas que se desea alcanzar.





-**Codo de cuarzo inferior**. Este codo se tapa con una manta calefactora para evitar que se produzca la condensación de gases antes de llegar al Erlenmeyer. Se encuentra unido a la parte de abajo del reactor y previamente se le echa vaselina para facilitar su unión con el reactor. Para temperaturas elevadas, la vaselina que se le echa debe ser una especial para alta temperatura.





-**Codo de cuarzo superior**. Se encuentra unido al reactor por la parte por la que entra el nitrógeno. También se le aplica vaselina. Al igual que en el codo inferior, si la temperatura que se va a alcanzar es elevada la vaselina que se le debe aplicar es una especial.



Figura 9. Codo superior.

-Erlenmeyer. En él queda acumulado el líquido producido en la pirólisis.







Figura 10. Erlenmeyer.

-**Borboteadores.** El primero puede recoger líquido del pirólisis mientras que el segundo contiene una disolución de NaOH 5 M y funciona como scrubber para eliminar posibles impurezas ácidas.



Figura 11. Borboteadores.

-**Controlador de caudal**. Este equipo sirve para controlar el flujo de N_2 que se le va a suministrar al montaje.



Figura 12. Controlador de N_2 .

- 3.2.2. Caracterización de materias primas y productos
 - > Distribución de tamaños de partículas

Para llevar a cabo la distribución de tamaños se ha empleado una tamizadora CISA-RP y 4 tamices de 5, 3.15, 2 y 1 mm.



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación





Figura 13. Tamices y tamizadora.

> Determinación del pH.

Para ello se requiere un pH-metro y dos muestras patrón de pH 4 y 7.



Figura 14. pH-metro.

> Determinación de la densidad.

Se ha empleado una pipeta de 2 mL y una balanza de alta precisión.



Figura 15. Pipeta y balanza de alta precisión.

> Determinación del poder calorífico.

Para determinar el poder calorífico de los productos sólido y líquidos obtenidos tras la pirólisis se ha empleado un calorímetro de la marca IKA C5003 Control, equipado con un controlador C5000 y un sistema de refrigeración C5001.







Figura 16. Calorímetro IKA C5003 Control.

> Determinación de los grupos funcionales por infrarrojo

Para determinar los grupos funcionales, se ha empleado un espectrómetro FTIR Jasco 4200 LE, una estufa con el fin de mantener seco el KBr y una prensa de vacío para la obtención de las pastillas.



Figura 17. Espectrómetro IR y prensa de vacío.

3.3. PROCEDIMIENTO

3.3.1. Diseño experimental

Como ya se ha mencionado anteriormente, para el diseño de experimentos se ha utilizado el diseño central compuesto rotable. Para obtener los datos requeridos, se definió un rango de valores para cada una de las variables, de acuerdo con la bibliografía consultada y el equipo disponible, siendo éste el siguiente: temperatura: 300-600°C, caudal de nitrógeno 0.1-0.3 L/min y tamaño de partícula de 1.5-4mm. Mediante las relaciones de la Tabla 1, los valores de los códigos se calcularon como se muestra en la Tabla 3. Estos valores fueron usados para determinar los niveles reales de las variables para cada uno de los 19 experimentos (Tabla 4).





		NIVEL VARIABLE CODIFICADO						
Variable	SÍMBOLO	MÁS BAJO - α	BAJO -1	CENTRO 0	ALTO +1	MÁS ALTO + α		
Temperatura	Т	300	361	450	539	600		
Caudal de nitrógeno	N_2	0.1	0.141	0.2	0.259	0.3		
Tamaño de partícula	Size	1.5	2	2.8	3.5	4		

Tabla 3. Variables independientes y sus niveles para CCRD.

En la Tabla 4 se muestra por tanto la planificación experimental llevada a cabo y obtenida por Minitab, con indicación del orden estándar de cada experimento y el orden de ejecución en que se ha llevado a cabo con el fin de evitar resultados sesgados.

Tabla 4. Diseño central compuesto rotable de experimentos para el estudio de tres factores experimentales en niveles codificados y reales.

OrdenEst	OrdenEjecución	T (°C)	N ₂ (L/min)	Size (mm)	T (°C)	N ₂ (L/min)	Size (mm)
15	1	-1	-1	-1	361	0.14	2.00
4	2	0	0	0	450	0.20	2.80
11	3	-1	1	-1	361	0.26	2.00
1	4	0	0	0	450	0.20	2.80
10	5	0	0	-1.68	450	0.20	1.50
6	6	-1	1	1	361	0.26	3.50
18	7	0	0	1.68	450	0.20	4.00
14	8	0	0	0	450	0.20	2.80
13	9	1.68	0	0	600	0.20	2.80
3	10	0	0	0	450	0.20	2.80
12	11	-1.68	0	0	300	0.20	2.80
19	12	0	-1.68	0	450	0.10	2.80
17	13	1	-1	1	539	0.14	3.50
8	14	0	0	0	450	0.20	2.80
2	15	1	-1	-1	539	0.14	2.00
7	16	1	1	-1	539	0.26	2.00
16	17	1	1	1	539	0.26	3.50
5	18	-1	-1	1	361	0.14	3.50
9	19	0	1.68	0	450	0.30	2.80





3.3.2. Procedimiento de pirólisis

Para llevar a cabo los experimentos de pirólisis se necesitan los materiales mencionados previamente.

En primer lugar, se introduce lana de vidrio en el interior del reactor con el fin de que sirva de soporte para el material que se va a introducir. Una vez hecho esto, se echa vaselina en cada uno de los extremos de los codos, reactor, erlenmeyer y borboteadores y se pesan. En función de la temperatura de trabajo, se echará una u otra vaselina.

Posteriormente, se introducen en el reactor 6 gramos de nuestra biomasa que en este caso es la Cortaderia Selloana. Como se trata de una planta y consta de diferentes partes, se preparan las muestras siguiendo las proporciones que se encuentran en la Tabla 2.

La instalación se lleva a cabo de la siguiente forma, en primer lugar, se colocan los borboteadores y el Erlenmeyer de forma que el ultimo borboteador sea el que contenga la disolución de NaOH, después se coloca el codo inferior conectado al erlenmeyer. Este codo se cubre con una manta calefactora con el fin de evitar la condensación de gases antes de llegar al Erlenmeyer. A su vez, este codo está conectado con la parte inferior del reactor el cual se introduce dentro del horno. Por último, se coloca el codo superior de forma que coincida con el conducto por el que sale el N_2 .

Para las uniones, codos-reactor y codo-erlenmeyer se emplean unas pinzas metálicas las cuales deben estar bien colocadas para evitar fugas.

Los borboteadores y el erlenmeyer se deben introducir en pequeños bidones de plástico con hielos con el fin de producir la condensación de los gases de pirólisis.

Una vez terminada la instalación, se programa el controlador de forma que durante el experimento el caudal de N_2 permanezca constante. Para ello, es necesario seleccionar el canal 3 y establecer el % de caudal necesario y abrir la válvula, una vez abierta se comprueba que no existan fugas echando en las uniones entre elementos agua con jabón. En caso de que existan fugas, se formarán burbujas.

Después, se enciende el horno y la manta calefactora. Al encender el horno, es necesario determinar qué programa se va a usar en función de la temperatura de pirólisis.



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación



Una vez finalizada la pirólisis, se cierra la válvula y se desconecta el horno. Transcurridos unos minutos, se comprueba que los diferentes elementos se encuentran a una temperatura adecuada para proceder a su posterior pesaje. Posteriormente, el líquido se guarda en el frigorífico y el sólido a temperatura ambiente. Por último, se limpian los diferentes elementos empleados y se pone en marcha otro experimento.



Figura 18. Instalación del montaje para la pirólisis.

3.3.3. Caracterización de materias primas y productos

> Distribución de tamaño de partícula

Para llevar a cabo la distribución de tamaño de partícula se llevan a cabo los siguientes pasos:

- Se pesan los diferentes tamices vacíos.

- Se montan los diferentes tamices de forma que aquel tamiz con mayor luz de malla quede arriba y el de menor en la parte inferior. En la parte de arriba se coloca la tapa y en la de abajo la bandeja.

- Se deposita la muestra a tamizar en el tamiz de mayor luz de malla.
- Se enciende la tamizadora y se deja agitar durante 15 minutos.

- Una vez transcurridos estos 15 minutos, se pesan cada uno de los tamices y por diferencia se calcula el peso de la muestra.





-Se colocan otra vez los tamices y se tamiza durante 10 minutos más y se pesan los tamices hasta que los pesos de la muestra en los tamices no varíen. En caso de que varíen mucho, habrá que volver a tamizar hasta que el peso no varíe.

> Determinación del pH.

La determinación del pH del líquido obtenido tras la pirólisis se lleva a cabo mediante un pH-metro. Este equipo debe ser previamente calibrado siguiendo las instrucciones del fabricante para después poder llevar a cabo las diferentes medidas según el manual del equipo. La calibración se ha llevado a cabo mediante soluciones de pH 4 y pH 7.

> Determinación de la densidad.

Se cogen con la pipeta unos 2 ml de líquido de pirólisis de cada uno de los experimentos y se vierten en un recipiente. Por último, se pesan en una balanza de alta precisión y se anota el peso.

> Determinación del poder calorífico.

Para analizar el poder calorífico de las muestras de sólido se ha utilizado un calorímetro IKA modelo C5003 Control. Este calorímetro permite determinar este parámetro mediante la combustión de las muestras en una atmósfera de oxígeno. El poder calorífico es la energía contenida en una cantidad de materia que puede ser liberada durante su combustión. En este caso, el factor que se está midiendo es el poder calorífico superior (PCS). El PCS es el contenido de energía total que se libera en la combustión, incluyendo la energía requerida para la evaporación del contenido de humedad de la biomasa, ya que el calor latente de vaporización demandando para este proceso es recuperado en una etapa posterior de condensación (Tinoco, 2017).

El equipo utilizado en el análisis del poder calorífico consta de una celda de medición C5000, un recipiente de descomposición C50010 y un sistema de refrigeración C5001.





Dentro del recipiente de descomposición, fabricado en acero, se encuentra un crisol donde se coloca la muestra a combustionar. En este mismo recipiente se encuentras los electrodos, los cuales se unen mediante un hilo de cobre. Para facilitar la ignición y comenzar la combustión, se enrolla un hilo de algodón sobre los electrodos. A través de una válvula ubicada en la parte superior del recipiente se inyecta oxígeno puro hasta alcanzar una presión aproximada de 30 atmósferas. Se agrega agua destilada al sistema de refrigeración que rodea al recipiente de descomposición con el objetivo de evitar posibles fugas de calor hacia el exterior. Por último, el poder calorífico se visualiza de forma automática en la pantalla de control (Werke, 2007).

> Determinación de los grupos funcionales por infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojos es una técnica analítica que permite analizar compuestos químicos estudiando la vibración de sus enlaces. Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas, lo que produce la vibración de sus enlaces. La absorción se produce cuando un fotón infrarrojo con cierta frecuencia de vibración interactúa con un enlace molecular que absorbe esa frecuencia generando un intercambio de energía y produciendo una banda en el espectro.

La técnica FTIR, consiste en hacer pasar el haz IR a través de un interferómetro de Michelson dando lugar a un interferograma. Mediante la transformada de Fourier es posible transformar dicho interferograma en un espectro de absorción en función de la frecuencia (Antares Instrumentación ,2023)

Las características del equipo (Espectrómetro IR-FT Jasco 4200 LE) son las siguientes:

- Intervalo en número de onda:4000-400 cm^{-1}
- Resolución: 4 *cm*⁻¹
- Número de barridos:150

Antes de utilizar el equipo es necesario llevar a cabo una purga con N_2 con el fin de minimizar la banda de CO₂ que aparece entorno a los 2350 cm^{-1} .

Para hacer el espectro de muestras sólidas, se tienen que preparar pastillas de KBr mezclado con la muestra sólida. Se emplea este compuesto ya que no absorbe la radiación IR. La pastilla se prepara mezclando 198 mg de KBr y 2 mg de la muestra





sólida para que tengan un 1% en masa de muestra. Esta mezcla se tritura en un mortero de ágata para mezclarlo completamente y se pesan 60mg que se utilizaran para dar forma a la pastilla con la ayuda de una prensa de vacío. En el caso de la pastilla del líquido el procedimiento es igual salvo que se mezclan 196 mg de KBr y 4 mg de muestra líquida.

4. RESULTADOS

Uno de los objetivos de este trabajo, es determinar la influencia cuantitativa de las condiciones de pirólisis en el rendimiento de los productos obtenidos y en las propiedades de estos, con el fin de obtener información útil para optimizar económicamente el proceso. Para ello, se ha empleado la metodología de superficie respuesta.

En este caso, el rendimiento de los productos y las características de estos, se seleccionaron como las variables de respuesta y los factores o variables independientes de los que pueden depender estas respuestas seleccionados fueron la temperatura, el tamaño de partícula y el caudal de N_2 .

Se ha utilizado un diseño central compuesto rotable, que consiste en un diseño factorial completo de 8 experimentos en los puntos factoriales, 5 repeticiones en los puntos centrales y 6 experimentos en los puntos axiales.

En la Tabla 4, se encuentra la matriz de diseño la cual enumera los valores reales y codificados de las condiciones en las que se ha llevado a cabo cada experimento en el orden estándar y también en el orden de ejecución con el fin de evitar resultados sesgados. Por otro lado, en la Tabla 5, están recogidos los valores de las fracciones sólidas, líquidas y gaseosas (gases no condensables o NCG) obtenidas en cada uno de los experimentos de pirólisis.





OrdenEjecución	% SOL	% LIQ	% NCG
1	42.8	45.1	12.2
2	35.8	47.7	16.5
3	40.8	41.4	17.8
4	41.7	47.2	11.2
5	38.8	47.2	13.9
6	45.5	43.5	11.1
7	39.6	46.0	14.4
8	38.3	48.2	13.5
9	31.7	45.8	22.5
10	39.7	48.3	12.0
11	48.4	40.3	11.3
12	36.3	49.2	14.5
13	33.7	51.2	15.2
14	36.3	46.0	17.7
15	32.9	52.2	14.9
16	30.1	50.2	19.8
17	31.8	50.1	18.1
18	45.2	46.0	8.8
19	37.5	45.2	17.3

Tabla 5. Resultados experimentales.

Estos resultados (Tabla 5) obtenidos para cada condición de operación se han analizado utilizando análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia alfa de 0.05, mediante el uso del software Minitab. Cada modelo estadístico se ha verificado mediante la prueba de falta de ajuste y la prueba F para determinar si eran adecuados para describir los datos observados. La prueba F es una herramienta estadística que se utiliza para comparar las diferencias en la varianza entre grupos, de esta prueba se obtiene el valor p a partir del cual se determina si existen diferencias significativas en las varianzas. Aquellos términos con un valor de p inferior a 0.05 se han tomado como términos significativos con un 95% de confianza. Además, se ha requerido que el valor p de falta de ajuste sea mayor a 0.05 para todos los modelos ajustados (si la falta de ajuste no es significativa, indica que el modelo se ajusta).

Además, en este estudio se han empleado gráficos de superficie de respuesta tridimensionales y gráficos de contorno de tres factores. El objetivo del gráfico 3D es clasificar la forma de la superficie para varios parámetros y mostrar la efectividad de





cada parámetro en el rendimiento de líquido, sólido, gas, pH, densidad y poder calorífico. La forma más sencilla de caracterizar la naturaleza de la superficie de respuesta es mediante un gráfico de contorno.

4.1. RENDIMIENTO DEL LÍQUIDO

En la Tabla 6, se muestra el análisis de varianza (ANOVA) sobre el rendimiento del producto líquido. El valor *de* R^2 representó más del 84 % de la variabilidad observada y el R^2 ajustado fue del 68.43%. El modelo de regresión fue significativo con un valor de p de 0.01, al ser menor de 0.05. A su vez, la falta de ajuste de 0.065 es no significativa (p>0.05), lo que sugiere que el rendimiento del producto líquido depende de al menos uno de los 3 factores estudiados: temperatura, caudal y tamaño. Las variables significativas (p<0.05) de acuerdo con los resultados fueron los términos lineales de la temperatura (T, en grados centígrados) y el caudal (N₂, en L/min) junto con el término cuadrático de la temperatura.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	144.28	16.031	5.34	0.01
Lineal	3	119.555	39.852	13.26	0.001
T (°C)	1	100.84	100.84	33.56	0
N_2 (L/min)	1	18.694	18.694	6.22	0.034
Size (mm)	1	0.021	0.021	0.01	0.935
Cuadrado	3	21.798	7.266	2.42	0.133
T (°C) *T (°C)	1	17.881	17.881	5.95	0.037
N_2 (L/min)* N_2 (L/min)	1	1.4	1.4	0.47	0.512
Size (mm)*Size (mm)	1	0.161	0.161	0.05	0.822
Interacción de 2 factores	3	4.12	1.373	0.46	0.719
T (°C) * N_2 (L/min)	1	1.178	1.178	0.39	0.547
T (°C) *Size (mm)	1	2.41	2.41	0.8	0.394
N ₂ (L/min) *Size (mm)	1	0.531	0.531	0.18	0.684
Error	9	27.04	3.004		
Falta de ajuste	5	23.519	4.704	5.34	0.065
Error puro	4	3.52	0.88		
Total	18	171.319			

Tabla 6. Análisis de la varianza del rendimiento líquido.



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación



Se puede determinar que el término lineal de la temperatura es el factor más importante en la producción de líquido, su valor F es el más elevado (33.56). La ecuación 2, corresponde a la ecuación del modelo de rendimiento líquido con sus variables no codificadas, en las unidades utilizadas en este trabajo. Los coeficientes positivos como el término lineal de la temperatura implican que el rendimiento de líquido aumenta al aumentar este término mientras que los coeficientes negativos como el caudal y el término cuadrático de la temperatura implican que la formación de líquido disminuye al aumentar estos términos.

% Liq =
$$13.1 + 0.1682 \text{ T} - 103.7 \text{ N}_2 + 1.42 \text{ Size} - 0.000144 \text{ T} * \text{T} + 90 \text{ N}_2 * \text{ N}_2 + 0.196 \text{ Size}$$
 (2)
*Size + 0.072 T *N₂ - 0.00822 T *Size + 5.7 N₂ *Size

En la Figura 19 se muestra la evolución del rendimiento líquido en función de la temperatura y el caudal de nitrógeno. En ella, se puede observar que el máximo rendimiento de líquido se obtiene a altas temperaturas y bajos caudales.



Figura 19. Gráficas de superficie y contorno: efecto de la temperatura y caudal de $\rm N_2~$ con un tamaño fijo de partícula de 2.75 mm.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la temperatura es el factor más influyente en la respuesta. Los valores de los coeficientes de regresión del modelo dado por la ecuación (2) nos permiten conocer la influencia relativa de cada factor y de las interacciones de estos en el valor de la respuesta. Con respecto a la influencia de la temperatura en el rendimiento de líquido, en la ecuación (2) se puede observar que existen términos lineales y cuadráticos. La influencia de este parámetro en la pirólisis





consiste en aportar el calor necesario para la ruptura de los enlaces de la biomasa. La eficiencia de la conversión de biomasa se incrementa al aumentar la temperatura y esto se puede comprobar en la figura 19, donde se ve que el aumento de temperatura incrementa el rendimiento de líquido hasta un máximo y luego disminuye con un aumento adicional de esta (en torno a los 566°C). Esto se debe a que el aumento de temperatura del reactor promueve la desvolatilización de materia orgánica, lo que aumenta el rendimiento líquido en el rango de temperaturas entre 400 y 500 °C. Por el contrario, en el rango de temperaturas que oscilan entre 500 y 550 °C, existe la posible gasificación de alquitranes primarios lo que disminuye el rendimiento líquido. Este rango de temperaturas varía en función de la biomasa empleada (Mante & Agblevor, 2011).

El caudal es el segundo factor más significativo del modelo (F=6.22). En la ecuación (2), este factor consta solo de término lineal y es negativo. Como se puede observar en la Figura 19, a medida que aumenta el caudal, el rendimiento de líquido experimenta una disminución ya que el tiempo de residencia más alto que se produce con caudales bajos favorece las reacciones de craqueo y salvo a temperaturas muy altas, la formación de líquidos. Otro posible motivo, sería que, al aumentar el caudal de nitrógeno, se produce un aumento del volumen de nitrógeno con el caudal a alta temperatura, provocando así presiones parciales más bajas por lo que algunos vapores no se condensarían (Mante & Agblevor, 2011).

El tamaño de las partículas de biomasa empleadas en el proceso de pirólisis tiene un impacto en la transferencia de calor y por lo tanto en los productos de pirólisis. Si bien algunos estudios han encontrado que el tamaño de partícula no afecta significativamente los rendimientos de los productos, otros han observado cambios en el rendimiento con la variación del tamaño de partícula. Por lo general, se prefiere un uso de partículas más pequeñas debido a su calentamiento más rápido y uniforme. Sin embargo, las partículas muy pequeñas pueden resultar en una disminución del rendimiento del líquido debido a reacciones secundarias en los vapores y la posibilidad de eliminación del material fino antes de completar el proceso (Guedes et al., 2018).

En este caso, el tamaño de partícula ha sido un factor no significativo. Lo cual coincide con otros trabajos en los que se ha demostrado que el tamaño de las partículas no influye en los rendimientos de pirólisis (Pütün et al., 2004) (Quesada, 2021).





En la figura 20, están recogidos los diferentes comportamientos de cada uno de los factores implicados en la pirólisis con respecto al rendimiento de la fracción líquida. A partir de Minitab, se pueden determinar las condiciones óptimas para la obtención de un mayor rendimiento líquido, que son las siguientes: 566.67 °C, 0.1 L/min y 1.5 mm.



Figura 20. Comportamiento de los diferentes factores.

4.2. RENDIMIENTO DEL SÓLIDO

La Tabla 7, muestra el análisis de varianza (ANOVA) sobre el rendimiento de fracción sólida obtenido tras la pirólisis. El valor $de R^2$ representó más del 92 % de la variabilidad observada y el R^2 ajustado fue del 84.96%. El modelo de regresión fue significativo con un valor de p=0 (p<0.05) con una falta de ajuste insignificante de 0.828 (p>0.05), por lo que el rendimiento de sólido también depende de al menos uno de los factores estudiados. Únicamente el factor temperatura tiene una influencia significativa (p<0.05).





Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	427.086	47.454	12.3	0
Lineal	3	408.397	136.132	35.27	0
т (°С)	1	397.897	397.897	103.1	0
N_2 (L/min)	1	1.548	1.548	0.4	0.542
Size (mm)	1	8.952	8.952	2.32	0.162
Cuadrado	3	10.941	3.647	0.94	0.459
T (°C) *T (°C)	1	2.357	2.357	0.61	0.455
N_2 (L/min)* N_2 (L/min)	1	6.817	6.817	1.77	0.217
Size (mm)*Size (mm)	1	0.248	0.248	0.06	0.806
Interacción de 2 factores	3	5.107	1.702	0.44	0.729
T (°C) * N ₂ (L/min)	1	1.133	1.133	0.29	0.601
T (°C)*Size (mm)	1	2.484	2.484	0.64	0.443
N ₂ (L/min) *Size (mm)	1	1.49	1.49	0.39	0.55
Error	9	34.734	3.859		
Falta de ajuste	5	11.605	2.321	0.4	0.828
Error puro	4	23.129	5.782		
Total	18	461.82			

Tabla 7. Análisis de la varianza del rendimiento sólido.

Al igual que ocurría con el rendimiento de la fracción líquida, la temperatura (en grados centígrados) es el factor más importante en la producción de sólido ya que tiene el valor F más elevado (103.10). En la ecuación (3), se proporciona el modelo de rendimiento sólido. El coeficiente negativo de T implica que el rendimiento de sólido disminuye al aumentar la temperatura.

% SOL = 57.4 - 0.0651 T + 52.5 N₂ + 2.54 Size + 0.000045 T *T - 215 N₂ *N₂ + 0.136 Size *Size (3) - 0.025 T *N₂ - 0.0120 T *Size + 15.0 N₂*Size

En las figuras 21 y 22, se puede observar que a medida que aumenta la temperatura se produce una disminución del rendimiento de sólido. Esto se debe a que a temperaturas altas se produce una mayor descomposición de la biomasa a través de reacciones tanto primarias como secundarias (Mante & Agblevor, 2011). Otro de los posibles motivos, sería la disminución de la concentración de aquellos compuestos que son precursores del coque como pueden ser los compuestos fenoles y aquellos compuestos oxigenados





que tengan un peso molecular pesado por producirse una mayor descomposición de estos a temperaturas mayores (Zeng et al., 2015).



Figura 21 . Gráficas de superficie y contorno: efecto de la temperatura y caudal de $\rm N_2~$ con un tamaño fijo de partícula de 2.75 mm.



Figura 22. Gráficas de superficie y contorno: efecto del tamaño y temperatura con un caudal fijo de 0.2 L/min.

Con respecto al comportamiento del caudal, en la figura 21, se puede visualizar que no se modifica apenas en el rango estudiado. En el caso de trabajar a caudales mayores, se esperaría una disminución de material carbonizado debido a la reducción de alquitrán en material carbonizado ya que los productos primarios de la pirólisis se eliminan más rápido a tasas de flujo de N_2 mayores. Está referenciada la disminución de rendimiento sólido a mayores caudales y temperaturas altas, que provocan mayor agrietamiento del





carbón, junto a la menor formación de carbón por el aumento de caudal (Zeng et al., 2015).

A partir de la figura 22, se determina que el factor tamaño tampoco es significativo para el rango de valores estudiados. Al igual que ocurría con la fracción líquida, según la literatura, no hay una conclusión clara acerca del rango de tamaños de partícula con los que se debería de trabajar para que este factor sea significativo.



Figura 23. Comportamiento de los distintos factores.

La figura 23 muestra el resumen de estas influencias. En el caso del rendimiento de sólido, las condiciones para las cuales se obtiene el mayor de los rendimientos, obtenidas a partir del software de Minitab, son a una temperatura de 300°C, un caudal de N_2 de 0.24 L/min y un tamaño de 4 mm.

4.3. RENDIMIENTO DEL GAS

La Tabla 8, muestra el análisis de varianza (ANOVA) del rendimiento de gas. El valor *de R*-sq representó más del 76.19 % de la variabilidad observada y el *R*-sq ajustado fue del 52.39%.





Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	162.848	18.0942	3.2	0.049
Lineal	3	137.224	45.7414	8.09	0.006
T (°C)	1	98.117	98.1174	17.35	0.002
N_2 (L/min)	1	30.998	30.9983	5.48	0.044
Size (mm)	1	8.108	8.1084	1.43	0.262
Cuadrado	3	10.436	3.4787	0.62	0.622
T (°C) *T (°C)	1	7.255	7.2548	1.28	0.287
N_2 (L/min)* N_2	1	2.038	2.0381	0.36	0.563
(L/min)					
Size (mm)*Size (mm)	1	0.809	0.8092	0.14	0.714
Interacción de 2	3	13.59	4.53	0.8	0.524
factores					
T (°C) * N_2 (L/min)	1	0	0.0005	0	0.993
T (°C)*Size (mm)	1	9.789	9.7889	1.73	0.221
N ₂ (L/min) *Size	1	3.801	3.8005	0.67	0.433
(mm)					
Error	9	50.882	5.6536		
Falta de ajuste	5	19.046	3.8091	0.48	0.78
Error puro	4	31.837	7.9592		
Total	18	213.73			

Tabla 8. Análisis de la varianza del rendimiento de gas.

El modelo de regresión fue significativo con un valor de 0.049 (p<0.05) con una falta de ajuste insignificante de 0.78 (p>0.05. Solo los efectos de la temperatura y el caudal fueron significativos (p<0.05).

La temperatura es el factor más importante en el rendimiento de gas, ya que tiene el valor F más elevado (17.35). En la ecuación (4), se proporciona el modelo de rendimiento gaseoso.

%NCG =
$$30.0-0.0976 T + 24 N_2 - 3.00 \text{ Size} + 0.000092 T *T + 109 N_2 *N_2 - 0.44 \text{ Size} *\text{Size}$$
 (4)
- 0.001 T *N₂ + 0.0166 T *Size - 15.3 N₂ *Size

Como se puede comprobar en la figura 24, el rendimiento de gas aumenta al aumentar la temperatura y el caudal. Esto se debe a que a temperaturas más altas provocan reacciones de pirólisis secundarias que conllevan un incremento de los productos gaseosos. A su vez, la descomposición secundaria de biocarbón puede producir





sustancias gaseosas no condensables a temperaturas más altas produciendo un aumento de estos productos también (Zeng et al., 2015).



Figura 24. Gráficas de superficie y contorno: efecto de la temperatura y caudal de N_2 con un tamaño fijo de partícula de 2.75 mm.

El caudal es otro de los factores significativos del modelo. En la ecuación (4), este factor consta de término lineal. Al igual que ocurría con la temperatura, al aumentar el caudal también aumenta el rendimiento del gas. El flujo de gas nitrógeno afecta al tiempo de residencia de la fase de vapor producida por la pirólisis, por ello las tasas de flujo más altas producen una eliminación más rápida de los productos del medio de reacción y minimizan las reacciones secundarias. El rendimiento del gas incrementa con el aumento del caudal de nitrógeno mientras que el rendimiento del sólido disminuye ya que los volátiles no condensables son eliminados de la zona de reacción por la corriente de nitrógeno (Pütün et al., 2006).

Con respecto al tamaño de partícula, al igual que para las otras dos fracciones, se ha obtenido que este factor no es significativo para el rango de valores estudiados.







Figura 25. Comportamiento de los factores.

La Figura 25 resume el comportamiento de la fracción gaseosa con los diferentes factores estudiados.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

Las diferentes condiciones operativas del pirólisis no solo influyen en los rendimientos de los productos obtenidos, sino que también pueden hacerlo en sus propiedades. Se ha determinado la acidez (pH) y densidad del líquido de pirólisis, así como el poder calorífico de las fracciones sólidas. El espectro FTIR se ha llevado a cabo en la materia prima y un producto sólido y líquido como complemento a la caracterización. Donde ha sido posible, se ha estudiado el efecto de los diferentes factores en las propiedades del producto.

4.4.1. pH

La determinación del pH se ha realizado mediante el pH-metro como se ha mencionado en el apartado de metodología. En la Tabla 9, se encuentran los valores de pH del producto líquido obtenido de cada uno de los diferentes experimentos de pirólisis. Estos están comprendidos entre 3.259 y 4. 715. Como se puede observar los valores de pH son bajos, y esto se debe a la presencia de compuestos ácidos en esta fracción. Una alta concentración de estos podría provenir de la degradación de la hemicelulosa y la lignina





durante la pirólisis, haciendo que el bioaceite sea inestable y corrosivo (Abnisa et al., 2013).

T (°C)	N ₂ (L/min)	Size (mm)	рН
361	0.14	2	4.279
450	0.2	2.8	4.715
361	0.26	2	3.259
450	0.2	2.8	4.715
450	0.2	1.5	3.994
361	0.26	3.5	3.849
450	0.2	4	3.904
450	0.2	2.8	4.715
600	0.2	2.8	4.204
450	0.2	2.8	4.715
300	0.2	2.8	3.591
450	0.1	2.8	3.767
539	0.14	3.5	3.96
450	0.2	2.8	4.715
539	0.14	2	4.177
539	0.26	2	4.515
539	0.26	3.5	4.515
361	0.14	3.5	4.046
450	0.3	2.8	3.858

Tabla 9. pH obtenidos para los diferentes experimentos.

Además, se ha llevado a cabo un análisis de la varianza del pH (Tabla 10). El coeficiente de temperatura, los términos cuadráticos de temperatura, caudal y tamaño y la interacción entre temperatura y caudal fueron significativos (p<0.05). El modelo de regresión fue significativo (0). El análisis estadístico demuestra que el pH depende de las condiciones del pirólisis, es decir, la cantidad y/o proporción de ácidos que se obtienen varía con las condiciones de pirólisis. Pero la dependencia tan compleja con las variables de operación no admite interpretación posible. A pesar de que se muestran los datos obtenidos en Minitab, no se da valor más que al rango de valores de pH obtenidos.

pH =
$$-3.56 + 0.02217 \text{ T} - 0.50 N_2 + 2.069 \text{ Size} - 0.000030 \text{ T} * \text{T} - 75.1 N_2 * N_2$$
 (5)
- 0.3943 Size *Size + 0.0494 T * N₂ - 0.001087 T *Size + 2.92 N₂ *Size





Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	3.16169	0.351299	12.16	0
Lineal	3	0.57385	0.191285	6.62	0.012
т (°С)	1	0.57011	0.570114	19.73	0.002
N_2 (L/min)	1	0.0036	0.003601	0.12	0.732
Size (mm)	1	0.00014	0.000139	0	0.946
Cuadrado	3	1.86179	0.620596	21.47	0
T (°C) *T (°C)	1	0.76392	0.763922	26.43	0.001
N_2 (L/min)* N_2	1	0.97036	0.970363	33.58	0
(L/min)					
Size (mm)*Size (mm)	1	0.6496	0.649604	22.48	0.001
Interacción de 2	3	0.73756	0.245854	8.51	0.005
factores					
T (°C) * N ₂ (L/min)	1	0.55651	0.556512	19.26	0.002
T (°C) *Size (mm)	1	0.04222	0.042223	1.46	0.258
N ₂ (L/min) *Size	1	0.13883	0.138828	4.8	0.056
(mm)					
Error	9	0.26009	0.028899		
Falta de ajuste	5	0.26009	0.052019	*	*
Error puro	4	0	0		
Total	18	3.42178			

Tabla 10. Análisis de la varianza del pH.



Figura 26. Comportamiento de los factores.





En la Figura 26, puede observarse que los valores más altos de pH se obtienen a temperaturas, caudales de nitrógeno y tamaño de partícula intermedios entre los estudiados.

4.4.2. Densidad

En la siguiente tabla, están recogidos los diferentes valores de densidad de cada experimento. Los valores de la densidad varían entre 0.979 y 1.027 g /ml. La mayor parte, están por encima de la densidad del agua, lo que indica que contiene compuestos orgánicos entre ellos ácidos disueltos en agua, como se ha encontrado en trabajos previos.

T (°C)	N ₂ (L/min)	Size (mm)	Densidad
361	0.14	2	1.001
450	0.2	2.8	1.015
361	0.26	2	0.998
450	0.2	2.8	1.015
450	0.2	1.5	0.997
361	0.26	3.5	0.997
450	0.2	4	1.002
450	0.2	2.8	1.015
600	0.2	2.8	1.003
450	0.2	2.8	1.015
300	0.2	2.8	1.014
450	0.1	2.8	1.015
539	0.14	3.5	1.009
450	0.2	2.8	1.015
539	0.14	2	0.979
539	0.26	2	1.027
539	0.26	3.5	0.988
361	0.14	3.5	1.008
450	0.3	2.8	0.9901

Tabla 11. Valores densidad para cada uno de los experimentos.

El modelo estadístico se ha verificado mediante la prueba de falta de juste y la prueba F para examinar si eran adecuados para describir los datos observados y se ha podido determinar que este modelo carece de significación como para describir la influencia de los 3 factores en la densidad, ya que el valor p del modelo es 0.1 (>0.05).





Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	0.001829	0.000203	2.44	0.1
Lineal	3	0.000074	0.000025	0.29	0.829
т (°С)	1	0.000026	0.000026	0.31	0.592
N_2 (L/min)	1	0.000045	0.000045	0.55	0.479
Size (mm)	1	0.000002	0.000002	0.03	0.872
Cuadrado	3	0.000716	0.000239	2.86	0.096
T (°C) *T (°C)	1	0.000098	0.000098	1.17	0.307
N_2 (L/min)* N_2	1	0.000315	0.000315	3.78	0.084
(L/min)					
Size (mm)*Size (mm)	1	0.000471	0.000471	5.64	0.042
Interacción de 2	3	0.001019	0.00034	4.07	0.044
factores					
T (°C) * N ₂ (L/min)	1	0.00021	0.00021	2.52	0.147
T (°C) *Size (mm)	1	0.000031	0.000031	0.37	0.559
N_2 (L/min)*Size	1	0.000778	0.000778	9.33	0.014
(mm)					
Error	9	0.000751	0.000083		
Falta de ajuste	5	0.000751	0.00015	*	*
Error puro	4	0	0		
Total	18	0.00258			

Tabla 12. Análisis de la varianza de la densidad.

4.4.3. Poder calorífico

Otra propiedad que se ha analizado, pero en este caso de las hojas y tallos de la biomasa de partida y del producto sólido obtenido tras los experimentos de pirólisis, es el poder calorífico. La Tabla 13, muestra los valores obtenidos, que oscilan entre 20.42 MJ/kg y 26 MJ/kg para el sólido de pirólisis, mientras que para la biomasa inicial (las hojas y tallos) los valores obtenidos son 19.23 MJ/kg y 16.97 MJ/kg. Sin embargo, al igual que ocurre con la densidad, esta propiedad no depende de ninguno de los tres factores estudiados. Esto se puede observar en la Tabla 13, ya que el valor p del modelo es de 0.258 superando el valor de 0.05 necesario para que sea significativo.





T (°C)	N ₂ (L/min)	Size (mm)	Poder calorífico (MJ/KG)
	HOJAS		19.23
	TALLOS		16.97
361	0.14	2	25.58
450	0.2	2.8	25.61
361	0.26	2	24.75
450	0.2	2.8	25.61
450	0.2	1.5	20.42
361	0.26	3.5	25.02
450	0.2	4	25.24
450	0.2	2.8	25.61
600	0.2	2.8	24.14
450	0.2	2.8	25.61
300	0.2	2.8	26.01
450	0.1	2.8	25.06
539	0.14	3.5	24.78
450	0.2	2.8	25.61
539	0.14	2	25.60
539	0.26	2	24.56
539	0.26	3.5	24.65
361	0.14	3.5	25.59
450	0.3	2.8	26.01

Tabla 13. Valores del poder calorífico (MJ/kg) de la fracción sólida de pirólisis.

Los valores de poder calorífico obtenidos en hojas y tallos son similares a los obtenidos para otras biomasas, como la madera (12 a 21 MJ/Kg) (Velázquez Martí, 2018) y algo superiores a los encontrados en residuos textiles lignocelulósicos como borra azul, armario carda, sotacarda y chapón (15.46-16.57 MJ/kg). Los valores obtenidos en el sólido tras la pirólisis en distintas condiciones son similares a los encontrados en el sólido de pirólisis de posos de café (25.18-26.45 MJ/kg) o piel de plata (20.8-21.93 MJ/kg) (Fernández-Ferreras et al., 2023), sotacarda (20.93-23.93 MJ/kg) o armario carda (23.37-27.96 MJ/kg) y menores que chapón (28.96-33.48 MJ/kg) y borra azul (28.7-29 MJ/kg) (Ferrandis González, 2023). También estos valores se asemejan, aunque son inferiores al poder calorífico de otros combustibles como es el caso del carbón bituminoso (32-27 MJ/kg) y quedan muy por debajo de los valores de gasolina (46 MJ/kg), petrodiésel (43 MJ/kg) o petróleo (42 MJ/kg) (Demirbas, 2008; Urien Pinedo, 2013).





Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	16572140	1841349	1.56	0.258
Lineal	3	5686448	1895483	1.61	0.255
T (°C)	1	1438898	1438898	1.22	0.298
N_2 (L/min)	1	83606	83606	0.07	0.796
Size (mm)	1	4163944	4163944	3.54	0.093
Cuadrado	3	10087654	3362551	2.85	0.097
T (°C) *T (°C)	1	26753	26753	0.02	0.884
N ₂ (L/min)* N ₂ (L/min)	1	204226	204226	0.17	0.687
Size (mm)*Size (mm)	1	9271610	9271610	7.87	0.021
Interacción de 2 factores	3	366373	122124	0.1	0.956
T (°C) * N ₂ (L/min)	1	6786	6786	0.01	0.941
T (°C)*Size (mm)	1	152157	152157	0.13	0.728
N ₂ (L/min) *Size (mm)	1	207430	207430	0.18	0.685
Error	9	10600204	1177800		
Falta de ajuste	5	10600204	2120041	*	*
Error puro	4	0	0		
Total	18	27172344			

Tabla 14. Análisis de la varianza del poder calorífico.

Con respecto a la falta de influencia por parte de la temperatura, en diferentes trabajos se ha podido observar que la variación de poder calorífico con el aumento de temperatura se mantiene invariable (Chen et al., 2012; Sukiran et al., 2011).

Por otra parte, el tamaño de partícula, aunque tenga más influencia en el poder calorífico que la temperatura también es un parámetro no significativo. Esto puede deberse, al rango de tamaños elegido para llevar a cabo este estudio, el cual está comprendido entre 1.5-4 mm, y no al hecho de tratarse de una pirólisis lenta y no rápida o flash. El rango de valores empleado en otros trabajos es mucho inferior, comprendido entre 100-2000µm (El Hanandeh et al., 2021).

4.4.4. Análisis por FTIR

A continuación, se muestran los espectros obtenidos por medio de espectroscopía FTIR correspondientes a las distintas partes de la Cortaderia Selloana, previamente a la realización de los experimentos de pirólisis.









Figura 27. Análisis FTIR de hojas, tallos y semillas.

La Cortaderia Selloana, como toda biomasa, está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Por ello, se ha procedido a buscar los espectros FTIR de estos compuestos químicos para llevar a cabo una comparación con los obtenidos a partir de las distintas partes de nuestra biomasa.

No se aprecia en esta figura 27, gran diferencia en la composición de hojas y semillas, mientras que los tallos presentan una banda de grupos OH (en torno a 3400 cm^{-1}) proporcionalmente menor con relación a las bandas de enlaces C-H en torno 2900 cm^{-1} . Es decir, la proporción alifática en los tallos es mayor que en las hojas y semillas, mientras que la porción hidroxilada es menor.







Figura 28. Espectros IR de: A) Celulosa, B) Hemicelulosa y C) Lignina.

En la figura 28, se pueden apreciar los espectros IR de la celulosa, hemicelulosa y lignina de dos biomasas diferentes. La primera de ellas está representada por (a) y corresponde al Pinus oocarpa (Pino avellano) mientras que la segunda (b) corresponde a Mespilus germánica (Níspero común) (Salas et al., 2008) . Comparando la figura 27 y la figura 28, se puede observar que los espectros presentan una elevada similitud. En la figura 28, se observa que entorno a los 3400 cm^{-1} existe un pico el cual se puede atribuir a las vibraciones de estiramiento típicas de los grupos OH. El pico a 2900 cm^{-1} es propio de las vibraciones de estiramiento del CH, sugiriendo así la presencia de grupos alifáticos en la biomasa. Las bandas de 1000 a 1200 cm^{-1} incluyen las vibraciones de estiramiento de cullosa. En torno a 1700 cm^{-1} están las bandas de grupos carbonilo de celulosa, hemicelulosa y lignina y sobre 1625 cm^{-1} en la lignina las correspondientes a C=C de compuestos aromáticos. El pico en 1368 cm^{-1} se puede





principalmente será de vibraciones de enlaces - CH_2 - y los picos en 1054 cm^{-1} y 1249 cm^{-1} son las vibraciones de estiramiento de C-OH y C-O-C ya indicadas.

Se ha llevado a cabo el espectro FTIR correspondiente al sólido y líquido tras la pirólisis a 600°C, 0.2 L/min y 2.8 mm. En el caso del sólido (Figura 29), puede observarse cómo se transforma en un material altamente desvolatilizado que pierde todos los grupos O-H y C-H, apareciendo prácticamente sin grupos funcionales. Los picos que aparecen en torno a 1400-1620 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento de C=C, indicando así la presencia de compuestos aromáticos.



Figura 29. Análisis FTIR muestra sólida a 600°C, 0.2 L/min y 2.8 mm.



Figura 30. Análisis FTIR muestra líquida a 600°C, 0.2 L/min y 2.8 mm.





Por otro lado, en el caso del líquido (figura 30), se aprecia una banda intensa ubicada entre 3000-3600 cm^{-1} con un pico en torno a 3400 cm^{-1} que corresponde al enlace O-H, asociado con agua, alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos. Además, se pueden apreciar picos entre 2850-3000 cm^{-1} los cuales corresponden a los estiramientos del enlace C-H alifáticos. En cuanto a las bandas comprendidas entre 1650-1700 cm^{-1} se corresponden con el enlace C=O asociado a cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Las señales en el rango de 1400-1600 cm^{-1} pertenecen a enlaces C=C (alquenos) y compuestos aromáticos. Las bandas entre 1350-1470 cm^{-1} indican la deformación del enlace C-H alifático propio de alcanos ($-CH_3$ - y $-CH_2$ -). Entre 1000-1300 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento del enlace C-OH y C-O-C, compatible con la presencia de alcoholes y ácidos. La banda hacia 800 cm^{-1} también puede corresponder a grupos metilo. Este espectro es compatible con la presencia en el líquido de pirólisis de una disolución acuosa que contiene ácidos, alcoholes, quizá aldehídos y cetonas, pero pocos compuestos insaturados y aromáticos.

5.CONCLUSIONES

Usando la herramienta Minitab, se ha planificado un diseño central compuesto rotable de 19 experimentos para estudiar la influencia de tres variables del proceso de pirólisis: temperatura (300-600 °C), flujo de nitrógeno (0.1-0.3 L/min) y tamaño de partícula (1.5-4 mm) de la Cortaderia Selloana o plumero en la proporción de sólido, líquido y gas obtenidos, determinándose también el pH y densidad de líquido y calor especifico del sólido. También se ha llevado a cabo un análisis FTIR de la materia prima y una muestra de sólido y líquidos obtenidos tras la pirólisis en unas condiciones de operación de 600 °C, 0.2 L/min y 2.8 mm.

-Los resultados obtenidos en las diferentes fracciones de pirólisis presentaron una variación en su rendimiento. Para el sólido, los valores oscilaron entre el 30.1% y el 48.4%. En cuanto al líquido, se observaron rendimientos entre el 40.3% y el 52.2%. Por último, para el gas, los rendimientos se encontraron en un rango del 8.8% al 22.5 %.

-Se han obtenido modelos matemáticos que cuantifican la influencia de la temperatura, flujo de nitrógeno y tamaño de partícula de la materia prima en la proporción de sólido, líquido y gas obtenido, así como en el pH de líquido.





-La temperatura es el factor más influyente en el rendimiento de las tres fracciones. A medida que la temperatura aumenta, el rendimiento líquido y el gaseoso aumentan a la par que el rendimiento sólido disminuye. En el caso del rendimiento líquido, este aumenta hasta llegar un máximo el cual está entorno a los 566°C.

- El flujo de N_2 solo tiene un impacto significativo en el rendimiento de líquido y de gas. A medida que aumenta el flujo de nitrógeno, el rendimiento de líquido disminuye mientras que el rendimiento de gas experimenta un incremento.

- El tamaño de partícula es un factor que no afecta significativamente a los tres rendimientos estudiados. Esto se puede deber a que es en pirólisis rápida o flash donde el tamaño puede tener mayor influencia.

 El pH indicó que el líquido de la pirólisis es ácido (está entre 3.3 y 4.7 aprox.) y varía con las condiciones de pirólisis según la ecuación determinada lo que indica que la composición también varía.

- Ni la densidad del líquido ni el poder calorífico del sólido pueden modelarse a través de la influencia de temperatura, flujo de nitrógeno y tamaño de partícula. La densidad oscila entre 0.979 y 1.027 g/ml lo que indica que se trata de una disolución acuosa con ácidos orgánicos. El poder calorífico del sólido se mantiene aproximadamente constante sin depender de las variables del proceso, en valores que oscilan entre 20,4 y 26 MJ/kg, algo menores que los característicos de carbones bituminosos.

- El pH, la densidad y el FTIR indican que el líquido de pirólisis es una fase acuosa que puede contener ácidos y alcoholes entre otros compuestos orgánicos.

 Mediante el software Minitab se han determinado las condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de las fracciones líquida y sólida, siendo estas las siguientes:
 345.46 °C, a un caudal de 0.1 L/min y a un tamaño de 4 mm.

6.TRABAJOS FUTUROS

El estudio presentado en este TFG ofrece varias oportunidades interesantes para continuar la investigación y ampliar el alcance del estudio. Una posibilidad es profundizar en el análisis y cuantificación de los productos químicos obtenidos en la fase líquida mediante la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). Además





de esta técnica, se podría emplear la técnica de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS) para el mismo fin. Combinando ambas técnicas se obtendría una información más completa sobre la composición química del producto líquido.

La fracción sólida obtenida puede ser evaluada para su capacidad de adsorbente de sustancias orgánicas presentes en el agua, como compuestos orgánicos persistentes (COP), pesticidas, hidrocarburos u otros contaminantes orgánicos. También su capacidad de adsorbente de sustancias inorgánicas como metales pesados, iones metálicos, compuestos inorgánicos tóxicos y compuestos radiactivos.

También se podría estudiar la composición y capacidad calorífica del gas con el fin de evaluar la viabilidad técnica y económica de su uso en diferentes aplicaciones (una mayor capacidad calorífica puede indicar una menor presencia de impurezas, lo que aumenta su valor y su potencial de uso en diversas aplicaciones).

7.REFERENCIAS

Abnisa, F., Arami-Niya, A., Wan Daud, W. M. A., Sahu, J. N., & Noor, I. M. (2013). Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. Energy Conversion and Management, 76, 1073–1082. Disponible en: https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2013.08.038

- Alcalde, J. L., Alonso, Á., Andreu, J., Aragonés, D., Ayensa, G., Ballesteros, E., ... & Vivas, S. (2010). Invasiones biológicas. Disponible en: http://hdl.handle.net/10261/27302
- Antares Instrumentación, S.L. (2023). "Espectroscopía de Infrarrojo FTIR Espectrómetros
 FTIR, teoría, instrumentación, aplicaciones y limitaciones". [Consulta 18/06/2023].
 Disponible en: https://www.antaresinstrumentacion.com/espectroscopia-ftir/
- Aslan, N. (2008). Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration. Powder Technology, 185(1), 80–86. Disponible en: https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2007.10.002





- Caballero, JA, Font, R. y Marcilla, A. (1996). Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. Thermochimica Acta, 276, 57-77. Disponible en: https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02794-7
- Canales, I. (2017). Valorización de biocarbones obtenidos mediante pirólisis de residuos orgánicos. Zornoza Belmonte, R. (dir). Trabajo Fin de Máster, Universidad Politécnica de Cartagena. Disponible en: http://hdl.handle.net/10317/6096
- Capdevila-Argüelles, L., Zilletti, B., Ángel, V., & Álvarez, S. (2013). Causas de la pérdida de biodiversidad: Especies Exóticas Invasoras. Memorias Real Sociedad Española de Historia Natural. 2a. época, 10, 55-75.
- Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., & Chen, H. (2012). Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature.
 Bioresource Technology, 107, 411–418. Disponible en: https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.10.074
- Cires, E., Rafael, D. Á., González-Toral, C., & Cuesta, C. (2022). A preliminary assessment of the genetic structure of the invasive plant Cortaderia selloana (Poaceae) in the Iberian Peninsula. Biology, 77(1), 55–60. Disponible en: https://doi.org/10.1007/s11756-021-00922-7
- Demirbas, A. (2008). Biodiesel. In: Biodiesel. Springer, London. Disponible en: <u>https://doi.org/10.1007/978-1-84628-995-8_4</u>
- El Hanandeh, A., Albalasmeh, A., & Gharaibeh, M. (2021). Effect of pyrolysis temperature and biomass particle size on the heating value of biocoal and optimization using response surface methodology. Biomass and Bioenergy, 151, 106163. Disponible en: <u>https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106163</u>
- Fernández-Ferreras, J., Llano, T., Kochaniec, M. K., & Coz, A. (2023). Slow Pyrolysis of Specialty Coffee Residues towards the Circular Economy in Rural Areas. Energies, 16(5), 2300. Disponible en: https://doi.org/10.3390/en16052300





- Ferrandis González, C. (2023). Valorización de residuos textiles mediante procesos de pirólisis lenta y molienda. Fernández Ferreras; J. (dir) Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria. Disponible en: https://hdl.handle.net/10902/27737
- Gallardo, B., & Capdevila, L. (2018). Cambio Climático y Especies Exóticas Invasoras en la Red de Parques Nacionales: diagnóstico, adaptación y gobernanza. Proyecto BioCambio, Fundación Biodiversidad, sl, 1-52.
- Gobierno de Cantabria. (2015). Plan de acción contra el plumero en Cantabria. [Consulta :10-03-2023].
- Gobierno de Cantabria. (2017). Plan Estratégico Regional de Gestión y Control de Especies Exóticas Invasoras. [Consulta: 14-02-2023].
- Gobierno de España. (2018). Estrategias de control-criterios orientadores estrategia de destión, control y posible erradicación del plumero de la pampa (Cortaderia Selloana) y otras especies de Cortaderia. [Consulta: 20-12-2022].
- Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. Journal of analytical and applied pyrolysis, 129, 134-149. Disponible en: <u>https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019</u>
- Mante, O. D., & Agblevor, F. A. (2011). Parametric study on the pyrolysis of manure and wood shavings. Biomass and Bioenergy, 35(10), 4417-4425. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.08.017
- Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico (MITECO) (2022). Sistemas de tratamiento. Valorización energética/Tratamientos térmicos: Pirólisis. [Consulta :19-12-2022].
- Morf, P., Hasler, P., & Nussbaumer, T. (2002). Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. Fuel, 81(7), 843-853. Disponible en: https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00216-2
- Obeng, D. P., Morrell, S., & Napier-Munn, T. J. (2005). Application of central composite rotatable design to modelling the effect of some operating variables on the performance of the three-product cyclone. International Journal of Mineral





 Processing,
 76(3),
 181–192.
 Disponible
 en:

 https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2005.01.002

- Pedraja Santiago, A. (2016). Combustión, gasificación y pirólisis de lignosulfonato de calcio mediante TG-DSC. Fernández Ferreras, J, (dir). Trabajo fin de grado, Universidad de Cantabria. Disponible en: https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/8166/382177.pdf?s
- Pütün, AE, Apaydın, E. & Pütün, E. (2004) Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. Energy, 29 (12-15), 2171-2180. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.020
- Pütün, E., Uzun, B. B., & Pütün, A. E. (2006). Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. Bioresource Technology, 97(5), 701–710. Disponible en: <u>https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.04.005</u>
- Quesada Rumayor, M. (2021). Valorización de serrín mediante experimentos de pirólisis convencional.Fernández Ferreras; J. (dir) Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria. Disponible en: http://hdl.handle.net/10902/22394
- Salas, Y. A., Colque, M. C., & Lazo, A. B. (2008). Obtención y caracterización físicoquímica y funcional de las fibras dietéticas del níspero común (Mespilus germánica). En Rev Soc Quím Perú (Vol. 74, Issue 4).
- Sukiran, M. A., Loh, S., Kheang, N. A., Bakar, C., & Yuen, M. (2011). Production and Characterization of Bio-Char from the Pyrolysis of Empty Fruit Bunches. American Journal of Applied Sciences, 8(10), 984–988.
- Tinoco, J. S. (2017). Evaluación de la influencia de la fertilización potásica en el poder calorífico del King Grass (Pennisetum purpureum). Disponible en: https://bdigital.zamorano.edu/handle/11036/6193
- Urien Pinedo, A. (2013). "Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual". López, F., Alguacil, F. (dir) Trabajo Fin de Máster,





Universidad Nacional de Educación a Distancia. Disponible en: https://digital.csic.es/bitstream/10261/80225/1/BIOCARBONES_CENIM_CSIC.pdf

- Velázquez Martí B. Aprovechamiento de la biomasa para uso energético. ISBN:978-84-9048-675-7. (2018)
- WERKE, I. [®]. (2007). IKA [®] WERKE Calorimeter System C 5000 control C 5000 duo-control.
 Operating instructions. [Consulta 20-06-2023] Disponible en: http://senselektro.hu/wp-

content/uploads/laboreszk/kalorianal/9_c_5000_ctrl_p2_12_m.pdf

Zeng, K., Gauthier, D., Lu, J., & Flamant, G. (2015). Parametric study and process optimization for solar pyrolysis of beech wood. Energy Conversion and Management, 106, 987–998. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.039





Anexo. Revisión bibliográfica

-Cortaderia Selloana

REFERENCIA	AÑO	TÍTULO	AUTOR	PUBLICACIÓN	RESUMEN	ENLACE
2005Domenech	2005	Historical land-use legacy and Cortaderia selloana invasion in the Mediterranean region	Domènech, R., Vilà, M., Pino, J., & Gesti, J.	Global Change Biology, 11(7), 1054-1064	La invasión de la especie exótica Cortaderia Selloana amenaza la conservación de especies nativas en las zonas costeras del Mediterráneo. En este estudio, se analizó la distribución en 332 campos de Aiguamolls de L'Emporda, Cataluña. Se encontró que el 22.3 % de los campos están invadidos y la densidad de la especie se triplicó en los últimos 5 años. La invasión fue más común en pastizales y campos abandonados, aumentando con el tiempo desde el abandono. La presencia de Cortaderia Selloana se asoció con campos que habían experimentado cambios en el uso del suelo. Las plantas más grandes se encontraron en los márgenes de los campos y en áreas con uso del suelo perturbado.	https://doi.org/10.1111/j.136 5-2486.2005.00965.x
2006Pausas	2006	Simulating the effects of different disturbance regimes on Cortaderia selloana invasion	Pausas, JG, Lloret, F. y Vila, M.	Biological conservation, 1 28(1), 128-135	Los cambios en el ecosistema favorecen las invasiones de plantas. En este artículo se empleó un modelo para conocer en qué medida la invasión de la Cortaderia Selloana depende de los patrones espaciales y temporales de la perturbación. La gran cantidad de lluvia de semillas de unos pocos individuos hace que esta especie sea muy sensible a las perturbaciones.	https://doi.org/10.1016/j.bioc on.2005.09.022
2008Domenech	2008	Germinación de semillas de Cortaderia selloana bajo diferentes condiciones ecológicas	Domènech, R., & Vila, M	Acta ecológica, 33 (1), 93-96.	El estudio trata de los factores abióticos que influyen en la germinación de las semillas de la especie invasora Cortaderia Selloana. Se realizaron pruebas de germinación en diferentes condiciones de sombra, texturas de suelo y disponibilidad de agua. Se encontró que las semillas germinaron mejor en condiciones de sombra en comparación con las de exposición a luz solar completa. Además, se demostró un mayor grado de germinación en suelos arenosos y una disminución en suelos con niveles más altos de arcilla. Aunque las plantas maduras pueden tolerar estrés hídrico, la escasez de agua limitó la germinación de las semillas en un 60%. En conclusión, las semillas de Cortaderia Selloana tienen la capacidad de germinar en diferentes condiciones, pero la tasa de germinación se ve favorecida por la sombra, los suelos arenosos y una alta disponibilidad de agua.	https://doi.org/10.1016/j.acta o.2007.09.004
2018Tarabon	2018	The effects of climate warming and urbanised areas on the future distribution of Cortaderia selloana, pampas grass, in France	Tarabon, S., Bertrand, R., Lavoie, C., Vigouroux, T., & Isselin- Nondedeu, F.	Weed Research, 58(6), 413-423	La propagación de muchas plantas invasores se ve facilitada por su presencia en áreas urbanas que pueden actuar como centros de dispersión y por el calentamiento climático. La CS es originaria de América del Sul y suscita una gran preocupación en todo el mundo como introducción. En este trabajo se concluye que las variables más importantes en la distribución de esta especie son temperaturas mínimas anuales promedio, hábitats arenosos, hábitats perturbados y zonas urbanizadas.	https://doi.org/10.1111/wre.1 2330
2021Rodríguez	2021	Allergenicity to worldwide invasive grass Cortaderia selloana as environmental risk to public health.	Rodríguez, F., Lombardero- Vega, M., San Juan, L., de Las Vecillas, L., Alonso, S.,	Scientific Reports, 11(1), 24426.	El estudio investigó el efecto de la expansión de la Cortaderia Selloana en la salud humana, específicamente en relación con las alergias respiratorias. Se analizó la reacción alergénica de pacientes alérgicos al polen de pastos locales utilizando extracto de polen. Se encontró que puede causar alergias respiratorias en un grado similar a los pastos locales. Además, debido a que poliniza más tarde, prolonga el período de alergias a las gramíneas en la región durante aproximadamente tres	https://doi.org/10.1038/s4159 8-021-03581-5





	Morchón, E & Gandarilla	 5, A	meses al año. Esto sugiere que su expansión puede ser un problema relevante para la salud ambiental, considerando el impacto significativo de las alergias respiratorias en	
			la población	

-Pirólisis de biomasa:

REFERENCIA	AÑO	TÍTULO	AUTOR	PUBLICACIÓN	RESUMEN	ENLACE
2004Yamán	2004	Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks.	Yamán,S.	Energy conversion and management, 4 5(5), 651-671.	La pirólisis de biomasa es la descomposición térmica directa de la matriz orgánica en ausencia de oxígeno para obtener unos productos: líquidos, sólidos y gaseosos. Esta técnica se ha empleado para la producción comercial de una amplia gama de combustibles, disolventes, productos químicos La pirólisis convencional consiste en la descomposición térmica, lenta e irreversible de los componentes orgánicos de la biomasa. Este tipo de pirólisis se ha utilizado tradicionalmente para la generación de carbón vegetal. La pirólisis rápida/flash de biomasa a temperaturas moderadas se ha empleado para obtener un alto rendimiento de productos químicos. La pirólisis rápida se caracterizado por elevadas velocidades de calentamiento y enfriamiento rápido de los productos líquidos para terminar la conversión secundaria de los productos.	<u>https://doi.org/10.1016/S0196</u> <u>-8904(03)00177-8</u>
2012Klug	2012	Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa	Klug, M	Revista De Química, 26(1- 2), 37-40	La pirolisis es un proceso termoquímico que se lleva a cabo sin oxígeno. Consta de tres etapas: dosificación y alimentación de la materia prima, transformación de la masa orgánica, y obtención y separación de productos como coque, aceite y gas. Existen diferentes tipos de pirólisis, las cuales tienen cada una diferentes condiciones de operación lo cual favorece la formación de diferentes productos. Las condiciones de operación en la pirólisis flash/rápida son temperaturas en torno a 500 C, tiempo de residencia de 1 segundo y se espera obtener 75% de líquido, 12% carbón y 13% gas.	https://revistas.pucp.edu.pe/i ndex.php/quimica/article/vie w/5547
2019Dhyani	2018	A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass	Dhyani, V. y Bhaskar, T.	Renewable energy, 129, 695-716.	La biomasa se está convirtiendo en la fuente de energía renovable prometedora debido a su abundancia y su impacto neutro en el carbono. La pirólisis es una tecnología destacada para convertir la biomasa en hidrocarburos valiosos y combustibles alternativos. Esta técnica es la despolimerización térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Se trata de una reacción endotérmica y se clasifica en tres tipos: rápida, intermedia, lenta. La pirólisis rápida tiene como objetivo evitar que los productos de pirólisis se descompongan en compuestos no condensables y los parámetros de operación de este tipo de pirólisis se controlan de forma rigurosa para obtener altos rendimientos de aceite. La alimentación se calienta a altas	<u>https://doi.org/10.1016/j.rene</u> <u>ne.2017.04.035</u>





					temperaturas (450-600°C) durante tiempos de residencia menores a 2 segundos. La pirólisis intermedia se lleva a cabo a temperaturas entre 300-500°C y los productos obtenidos tienen un rendimiento y viscosidad de alquitrán bajos en comparación con la rápida. Por último, la pirólisis lenta se lleva a cabo a bajas temperaturas y velocidades de calentamiento lentas, para largos tiempos de residencia.	
2018Uddin	2018	An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies.	Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., & Ashrafur, S. M	Energies, 11(11) , 3115.	La tecnología de pirólisis consiste en la descomposición de materia orgánica en ausencia de oxígeno atmosférico. Se forman tres productos: carbón, líquido y gas. Existen diferentes tipos de pirólisis: lenta, rápida, ultrarrápida y flash. La pirólisis lenta se caracteriza por pequeñas velocidades de calentamiento, un rango máximo de temperatura de alrededor de 600°C y tiempos de residencia entre 5 y 30 minutos. La pirólisis flash se caracteriza por la elevada velocidad del proceso. La pirólisis ultrarrápida tiene como principales características velocidades de calentamiento muy altas y tiempos de residencia muy bajos.	<u>https://doi.org/10.3390/en11</u> <u>113115</u>
2020Fahmy	2020	Biomass pyrolysis: past, present, and future	Fahmy, TYA, Fahmy, Y., Mobarak, F.	Environ Dev Sustain 22, 17–32	La pirólisis de biomasa es una forma prometedora de obtener combustibles y sustitutos petroquímicos renovables y sostenibles. Se utiliza biomasa como madera, residuos agrícolas y aguas residuales para someterla a diferentes procesos de pirólisis, flash (2500°C por segundo,400-1000°C,) rápida (10-200°C por segundo, tiempos de residencia cortos) y lenta (500°C,0.1 a 2 °C por segundo).	<u>https://doi.org/10.1007/s1066</u> <u>8-018-0200-5</u>
2021Ning	2021	Recent advances in the valorization of plant biomass.	Ning, P., Yang, G., Hu, L. et al.	Biotechnol Biofuels 14, 102	La biomasa vegetal es un recurso renovable abundante que puede convertirse en productos de alto valor agregado, como productos químicos, biocombustibles y materiales avanzados. En este artículo se revisan las diferentes fuentes de biomasa vegetal, las tecnologías de procesamiento y los productos derivados de ella. También se discuten los desafíos asociados con la valorización de biomasa vegetal en productos de alto valor. A medida que se aumenta el uso de la biomasa vegetal, se requiere el desarrollo de tecnologías de tratamiento adecuado para aprovechar su potencial.	<u>https://doi.org/10.1186/s1306</u> <u>8-021-01949-3</u>





-RENDIMIENTOS OBTENIDOS EN PIRÓLISIS:

REFERENCIA	AÑO	TÍTULO	AUTOR	PUBLICACIÓN	RESUMEN	ENLACE
2000Şensöz	2000	Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.): fuel properties of bio-oil	Şensöz, S., Angın, D., & Yorgun, S. A. İ. T.	Biomass and Bioenergy, 19(4), 271-279.	En los experimentos de pirólisis de Brassica napus L., se investigó el efecto del tamaño de partícula en los rendimientos de los productos. Se encontró que los rendimientos de aceite de pirólisis y carbón de colza no dependían en gran medida del tamaño de partícula. El rendimiento máximo de aceite fue de aproximadamente 46% en peso con un tamaño de partícula de 0.85 a 1.8 mm.	<u>https://doi.org/10.1016/S0961</u> -9534(00)00041-6
2002Beis	2002	Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions	Beis, S. H., Onay, Ö., & Koçkar, Ö. M.	Renewable energy, 26(1), 21-32.	En este estudio, se llevó a cabo experimentos de pirólisis lenta en lecho fijo utilizando semillas de cártamo. Se investigaron los efectos de la temperatura, velocidad de calentamiento, tamaño de partícula y velocidad del flujo de gas de barrido en los rendimientos y composiciones químicas de los productos de pirólisis. Se encontró que el rendimiento máximo de aceite (44%) se obtuvo a una temperatura de 500°C, con un rango de tamaño de partícula de 0.425-1.25mm, una tasa de calentamiento de 5°C/min y una velocidad de flujo de gas de barrido de 100 $\frac{cm^3}{min}$. Los análisis cromatográficos y espectroscópicos del aceite demuestran que puede ser utilizado como combustible renovable.	https://doi.org/10.1016/S0960 -1481(01)00109-4
2003Chen	2003	Biomass pyrolysis/gasificatio n for product gas production: the overall investigation of parametric effects.	Chen, G., Andries, J., Luo, Z., & Spliethoff, H	Energy conversion and management, 44(11), 1875- 1884.	En este estudio se abordan las limitaciones del proceso convencional de pirólisis/gasificación de biomasa como la baja productividad de gas y la corrosión del equipo debido al contenido de vapor de alquitrán. Se investigan los efectos de diversos parámetros operativos. Los parámetros estudiados incluyen la temperatura, el tiempo de residencia, el tamaño de partículas, la tasa de calentamiento y la mejora de la transferencia de calor y masa del reactor, la temperatura de funcionamiento un reactor de craqueo separado y la configuración geométrica del reactor de pirólisis. A través de los resultados se observa que la producción de gas es sensible a los parámetros operativos mencionados anteriormente.	https://doi.org/10.1016/S0196 -8904(02)00188-7
2007Onay	2007	Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed- bed reactor	Onay, O.	Fuel processing technology, 88(5), 523-531.	Se investiga la pirólisis rápida de semillas de cártamo con el fin de maximizar el rendimiento de aceite. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo, utilizando una atmósfera de nitrógeno y un caudal de gas de barrido de 100 $\frac{cm^3}{min}$. Se encontró que el rendimiento máximo de aceite (54%) se alcanzó a una temperatura de 600°C, una velocidad de calentamiento de 300°C/min y un caudal de gas de barrido de 100 $\frac{cm^3}{min}$. Se realizaron análisis químicos y se comparó el poder calorífico del aceite con el combustible diesel. Además, se investigó la composición química del aceite utilizando técnicas cromatográficas y espectroscópicas. También se llevó a cabo el análisis del material carbonizado mediante análisis elemental, área superficial BET y microscopía de barrido.	https://doi.org/10.1016/j.fupr oc.2007.01.001
2007Parihar	2007	An experimental study on pyrolysis of biomass.	Parihar, M. F., Kamil, M., Goyal, H. B., Gupta, A. K., & Bhatnagar, A. K	Process Safety and Environmental Protection, 85(5), 458-465.	 Se llevó a cabo la pirólisis del bagazo de caña de azúcar en un reactor tubular de lecho fijo bajo atmosfera de nitrógeno, variando la temperatura y el tamaño de partícula. Se evaluó el efecto de la temperatura (400-500°C) y caudal de nitrógeno (50-200 cm³/min) en los rendimientos de productos de pirólisis. El rendimiento máximo de bioaceite obtenido fue del 24.12 % en peso a una temperatura final de pirólisis de 450 °C, 	<u>https://doi.org/10.1205/psep0</u> <u>7035</u>





					caudal de N_2 de 50 $\frac{cm^3}{min}$ y tamaño de partícula de malla -8 a +12. El rendimiento de bioaceite disminuye con el aumento de la temperatura de 450 a 550°C y el caudal de nitrógeno de 50 a 200 $\frac{cm^3}{min}$.	
2010Heo	2010	Influence of operation variables on fast pyrolysis of Miscanthus sinensis var. purpurascens.	Heo, H. S., Park, H. J., Yim, J. H., Sohn, J. M., Park, J., Kim, S. S., & Park, Y. K	Bioresource technology, 101(10), 3672- 3677.	Las condiciones del proceso variaron en cuanto a temperatura (350–550 °C), tamaño de partícula (0,3–1,3 mm), velocidad de alimentación y caudal de gas. La temperatura de pirólisis fue el parámetro más influyente sobre el rendimiento y las propiedades del bioaceite. El mayor rendimiento de bioaceite de 69.2 % en peso se observó a una temperatura de 450 °C, que correspondía al final de la composición térmica de la hemicelulosa y la celulosa. En el bioaceite, el contenido de agua fue de 34.5 wt. %, y los principales compuestos en la fracción orgánica fueron fenoles y oxigenados. La cantidad de compuestos oxigenados en el bioaceite disminuyó gradualmente con el amento de la temperatura, mientras que la cantidad de agua y compuestos aromáticos aumentó rápidamente. El rendimiento de bioaceite no se vio afectado significativamente por el tamaño de las partículas o las tasas de alimentación.	https://doi.org/10.1016/j.biort ech.2009.12.078
2010Heo	2010	Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions.	Heo, H. S., Park, H. J., Dong, J. I., Park, S. H., Kim, S., Suh, D. J., & Park, Y. K	Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16(1), 27-31	La temperatura de pirólisis a la cual se obtiene el mayor rendimiento de líquido está entre 400-450°C. Las tasas de flujo y alimentación más altas fueron más efectivas para su producción. Con la excepción de la temperatura, ninguna variable de operación afectó en gran medida a las propiedades fisicoquímicas del bioaceite.	https://doi.org/10.1016/j.jiec. 2010.01.026
2012Akhtar	2012	A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis.	Akhtar, J., & Amin, N. S.	Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(7), 5101- 5109.	La pirólisis de biomasa es una ruta prometedora para la producción de combustible líquido a partir de fuentes renovables. El rendimiento y la composición de aceite de pirólisis depende de varios parámetros operativos. Este estudio revisa la literatura existente sobre los efectos de variables como la temperatura de pirólisis, el gas de barrido inerte, los tiempos de residencia, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula. La temperatura es el parámetro más influyente en la pirólisis de biomasa y se alcanza el máximo valor de líquido a temperaturas intermedias (500-550°C). Los tiempos de residencia del vapor, el tamaño de las partículas de alimentación, la tasa de calentamiento de la biomasa, las tasas de flujo de gas de barrido, los contenidos de materia mineral y la humedad inicial suelen impartir efectos secundarios sobre los rendimientos.	https://doi.org/10.1016/j.rser. 2012.05.033
2012Isahak	2012	A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method	Isahak, WNRW, Hisham, MW, Yarmo, MA y Hin, TYY	Renewable and sustainable energy reviews, 16(8), 5910- 5923	El tamaño de partículas, la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, las diferentes atmósferas, el tipo de biomasa y el catalizar, son factores que afectan significativamente al rendimiento y propiedades de los productos. La temperatura y velocidad de reacción son los parámetros más s y significativos en la producción de bioaceite. Las velocidades de calentamiento más rápidas a una temperatura de alrededor de 500°C maximizan el rendimiento de bioaceite. El rendimiento de aceite puede variar en función de la biomasa ya que se obtiene mayor bioaceite en aquellas materias que presentan un mayor contenido de celulosa.	<u>https://doi.org/10.1016/j.rser.</u> <u>2012.05.039</u>
2014Aysu	2014	Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and	Aysu, T., & Küçük, M. M	Energy, 64, 1002-1025.	Se realizó la pirólisis lenta del hinojo gigante oriental a 6 temperaturas diferentes (350 °C a 600 °C) y velocidades de calentamiento (12,30,50 $\frac{°C}{min}$). Se evaluaron los rendimientos de biocarbón, bioaceite y gas, así como las composiciones de los aceites mediante FTIR y GC-MS. Se analizaron los efectos de los parámetros de pirólisis en los rendimientos de los productos. El rendimiento líquido más alto (45.22%) se obtuvo con un catalizador de óxido de zinc al 15% a una temperatura de 500°C, a una	https://doi.org/10.1016/j.ener gy.2013.11.053



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación



		characterization of products.			velocidad de calentamiento de 50°C/min cuando 0.224>Dp>0.150mm de tamaño de partícula y 100 $\frac{cm^3}{min}$.	
2015Kaur	2015	Study on effects of different operating parameters on the pyrolysis of biomass: a review	Kaur, R., Gera, P., & Jha, M. K.	Biofuels Bioenergy, 1(2), 135-147.	La temperatura es el parámetro que más influye en los rendimientos obtenidos. En el intervalo de temperatura de 500-550° C se obtienen los máximos rendimientos de líquido. Debido a la complejidad de la biomasa, es difícil obtener biocombustibles con gran pureza y alto rendimiento. Los componentes de la biomasa afectan al producto final. Cuanto mayor sea la cantidad de celulosa y hemicelulosa en la biomasa mayor rendimiento líquido se obtiene.	<u>http://dx.doi.org/10.5958/245</u> <u>4-8618.2015.00015.2</u>
2016Tripathi	2016	Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review.	Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P.	Renewable and sustainable energy reviews, 55, 467-481.	El contenido de celulosa presenta en la biomasa ayuda a la formación de alquitrán, mientras que un alto contenido de lignina fomenta la producción de carbón vegetal. Los parámetros del proceso influyen en el rendimiento del producto. La temperatura es el parámetro principal que controla el rendimiento de biocarbón. La alta temperatura conduce a un bajo rendimiento de biocarbón y un alto rendimiento gaseoso y líquido. La temperatura, el tiempo de residencia y la composición de la biomasa parecen ser los principales factores con respecto a la formación de biocarbón. La pirólisis lenta con una baja velocidad de calentamiento y un caudal de gas portador bajo a alta presión es adecuada para la formación de este producto.	https://doi.org/10.1016/j.rser. 2015.10.122
2016Kan	2016	Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters.	Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J	Renewable and sustainable energy reviews, 57, 1126-1140.	Las tasas de calentamiento más altas promueven la producción de mayores rendimientos líquidos, mientras que las más bajas favorecen la formación de biocarbón. La temperatura óptima para maximizar el rendimiento líquido y sólido está en el rango de 400 a 500°C.	https://doi.org/10.1016/j.rser. 2015.12.185
2018Yu	2018	Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis.	Yu, J., Sun, L., Berrueco, C., Fidalgo, B., Paterson, N., & Millan, M	Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 130, 127-134.	Este trabajo investiga el efecto de la temperatura y el tamaño de las partículas en el rendimiento del producto y la estructura de los productos carbonizados obtenidos de la pirólisis de Beechwood Chips (BWC), una biomasa lignocelulósica. Se pirolizaron BWC de tres fracciones de diferentes tamaños (0.21–0.50 mm, 0.85–1.70 mm y 2.06–3.15 mm) a presión atmosférica y temperaturas que oscilaron entre 300 y 900 °C en un reactor de lecho fijo. Los rendimientos de alquitrán y gas aumentaron con el aumento de la temperatura, mientras que el rendimiento del carbón disminuyó, particularmente entre 300 y 450 °C. El efecto del tamaño de partículas e observó principalmente a temperaturas inferiores a 400 °C como un mayor rendimiento de carbón para partículas más grandes debido a las reacciones intrapartículas. A temperaturas más altas, el área de superficie más grande en el lecho fijo de carbón favoreció las reacciones que aumentaron los rendimientos de carbón y gas de las partículas más pequeñas.	https://doi.org/10.1016/j.jaap. 2018.01.018
2019Varma	2019	Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield	Varma, A. K., Thakur, L. S., Shankar, R., & Mondal, P.	Waste Management, 8 9, 224-235.	El objetivo de la investigación fue estudiar la pirólisis del aserrín de madera en un reactor semi discontinuo y analizar la influencia de los parámetros del proceso de pirólisis en el rendimiento de los productos obtenidos. Los parámetros del proceso de pirólisis como la temperatura, la tasa de calentamiento, la tasa de flujo de nitrógeno (N 2) y el tamaño de las partículas del aserrín de madera se modificaron entre 350 y	https://doi.org/10.1016/j.was man.2019.04.016



-



		and characterization of products.			650 °C, 10 y 50 $\frac{^{\circ}C}{min}$, 50 y 200 $\frac{cm^3}{min}$ y <0.25 a >1.7 mm, respectivamente. El rendimiento máximo de bioaceite se alcanzó en 44.16 % en peso a una temperatura de 500 °C, una velocidad de calentamiento de 50 °C/min y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm 3 /min ^{para} un rango de tamaño de partícula de 0.6 <d 1="" <="" mm.="" se<br="">determinaron la composición y características del bioaceite y biocarbón. Se utilizaron diferentes métodos, como el análisis final, la espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR), la cromatografía de gases-espectroscopia de masas (GC-MS) y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (1^H NMR) para caracterizar el biopetróleo.</d>	
2019Bambori ya	2019	A review on mechanism and factors affecting pyrolysis of biomass. Int J Res Advent Technol, 7(3), 1014- 1024.	Bamboriya, O. P., Thakur, L. S., Parmar, H., Varma, A. K., & Hinge, V. K	Int J Res Advent Technol, 7(3), 1014-1024.	La celulosa y hemicelulosa en la biomasa son preferibles para producir bioaceite mientras que la lignina es preferible para el biocarbón. El tamaño de partícula debe ser el más pequeño para mayores rendimientos de aceite y de mayor tamaño para mayor rendimiento de sólido. Con el aumento de la temperatura el bioaceite alcanza un máximo y el biocarbón disminuye y el producto gaseoso aumenta gradualmente. El rendimiento de líquido puede maximizarse manteniendo alta velocidad de calentamiento, temperatura óptima moderada y un tiempo de residencia corto. Una velocidad de calentamiento lenta junto con un tiempo de residencia alto pero baja temperatura favorece el rendimiento de biocarbón. Debe evitarse un mayor tiempo de residencia con temperatura elevada. Debe mantenerse una atmósfera inerte mediante gas de barrido, en la que el nitrógeno es comúnmente preferido para la pirólisis.	https://www.researchgate.net /publication/332370837 A re view on mechanism and fac tors affecting pyrolysis of bi omass





CARACTERIZACIÓN PRODUCTOS

REFERENCIA	AÑO	TÍTULO	AUTOR	PUBLICACIÓN	RESUMEN	ENLACE
2007Yanik	2007	Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products	Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M., & Yüksel, M	Fuel processing technology, 88(10), 942- 947.	Este estudio trata sobre la pirólisis de mazorca de maíz, paja y tallos de orégano a 500 °C en un reactor de lecho fluidizado. Se analizaron los rendimientos de carbón, líquido y gas. Los líquidos de pirólisis producidos estaban en dos fases separadas; fase acuosa y aceite. Los rendimientos de aceite variaron entre 35 y 41 %, dependiendo del tipo de biomasa, mientras que los rendimientos de las capas acuosas fueron casi similares, alrededor del 6 %, para todas las materias primas. Para la caracterización, los aceites se fraccionaron por extracción con agua en dos fracciones; solubles en agua e insolubles en agua. Tanto la fase acuosa como la fracción soluble en agua se analizaron mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas y cromatografía líquida de alta resolución. además, se extenderá el contenido de agua y el análisis elemental de los aceites. Se determinaron las composiciones químicas de los productos de gas y char relevantes para las aplicaciones de combustible.	https://doi.org/10.1016/j.fupr oc.2007.05.002
2007Zhang	2007	Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research	Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y.	Energy conversion and management, 48(1), 87-92.	Los bioaceites son mezclas complejas y químicamente inestables, por lo que la pirólisis de biomasa debe corresponder con las características de las materias primas, los usos de los productos, los reactores adecuados y los procesos para las aplicaciones de los productos. Los bioaceites contienen cantidades sustanciales de ácidos carboxílicos, como los ácidos acético y fórmico, lo que conduce a valores de pH bajos de 2 a 3. El 99.7% del bioaceite, una mezcla compleja que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno, está compuesto por ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, azúcares, fenoles	https://doi.org/10.1016/j.enco nman.2006.05.010
2012Isahak	2012	A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method.	Isahak, WNRW, Hisham, MW, Yarmo, MA y Hin, TYY	Renewable and sustainable energy reviews	El contenido de agua del bioaceite es un tema importante en el proceso de producción de este. Comúnmente el contenido de agua identificado es de 25-26% en peso. El producto de bioaceite consiste en muchos contaminantes que causan el bajo valor de los productos. El producto líquido también puede convertirse en combustibles refinados, agregarse a las materias primas de las refinerías de petróleo o puede contener sustancias químicas en concentraciones económicas recuperables. Las densidades aparentes y los valores caloríficos de los productos líquidos y sólidos son altos, lo que resultó en una alta densidad de energía en comparación con la biomasa original. Hubo muchas investigaciones centradas en el tratamiento para aumentar la calidad del bioaceite. El contenido de oxígeno del bioaceite es el principal problema que lo limita como fuente de combustible	https://doi.org/10.1016/j.rser. 2012.05.039
2013Smets	2013	Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid	Smets, K., Roukaerts, A., Czech, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R., & Yperman, J.	Biomass and Bioenergy, 57, 180-190.	En resumen, este estudio investigó la pirólisis lenta de la torta de colza (un subproducto de la producción de aceite de colza) a temperaturas entre 150 y 550 °C durante 20 minutos, con la ampliación de diferentes catalizadores. Se encontró que la presencia de un catalizador afectó los rendimientos y la composición de los productos obtenidos. El uso de catalizadores durante la pirólisis resultó en rendimientos más bajos de líquido y mayores rendimientos de gas en comparación con la pirólisis sin catalizador. El catalizador HZSM-5 mostró el rendimiento líquido obtenido en la prueba sin catalizador (47.1% en peso).	https://doi.org/10.1016/j.bio mbioe.2013.07.001



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación



2014Aysu	2014	Biomass pyrolysis in	Aysu, T., &	Energy, 64,	La composición de los bioaceites se caracterizó mediante técnicas cromatográficas y	https://doi.org/10.1016/j.ener
		a fixed-bed reactor:	Küçük, M. M	1002-1025.	espectroscópicas, así como los valores caloríficos de biocarbón y bioaceites. Se	gy.2013.11.053
		Effects of pyrolysis			encontró que el producto líquido es una mezcla compleja de compuestos orgánicos,	1
		parameters on			aromáticos, oxigenados y nitrogenados. Los bioaceites obtenidos tienen poderes	1
		product yields and			caloríficos superiores a los de la materia prima. Los resultados de GC-MS de bioaceites	1
		characterization of			indican que la pirólisis de esta biomasa es un proceso prometedor tanto para la	1
		products.			producción de combustible renovable como para la materia prima.	1
2020Setter	2020	Slow pyrolysis of	Setter, C., Silva,	Fuel, 261,	El objetivo de este estudio fue determinar la influencia de la temperatura en la	https://doi.org/10.1016/j.fuel.
		coffee husk	F. T. M., Assis,	116420.	distribución y calidad de los productos obtenidos tras la pirólisis lenta. Las briquetas de	2019.116420
		briquettes:	M. R., Ataíde, C.		cascarilla de café fueron sometidas a pirólisis lenta a diferentes temperaturas (623k,	1
		Characterization of	H., Trugilho, P.		673 k y 723 k) a una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min. Los resultados TGA	1
		the solid and liquid	F., & Oliveira, T.		determinaron que la pirólisis de esta biomasa ocurrió principalmente ente 400-700k.	1
		fractions.	J. P.		En la composición de bioaceite, a mayores temperaturas, hubo mayor producción de	1
					compuestos fenólicos y compuestos nitrogenados. Mientras que a temperaturas más	1
					bajas tuvo lugar la formación de hidrocarburos y ácido acético. El contenido energético	1
					de biocarbón no vario con el aumento de temperatura.	1