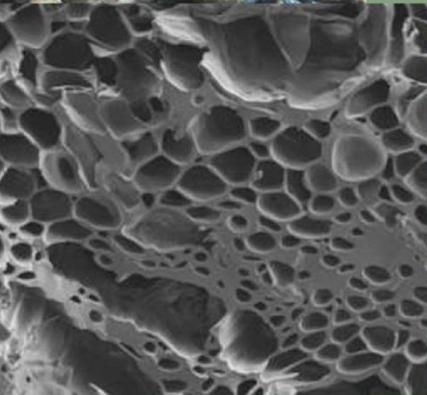




Universidad de León

INSTITUTO DE MEDIO AMBIENTE,
RECURSOS NATURALES Y BIODIVERSIDAD.
ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

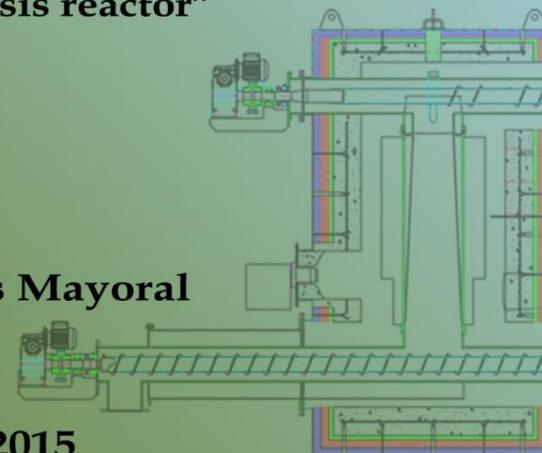
PRODUCCIÓN DE BIOCHAR A PARTIR DE
VIÑAS AGOTADAS MEDIANTE PIRÓLISIS EN
REACTOR A ESCALA PILOTO Y EN REACTOR
MÓVIL ENERGÉTICAMENTE SOSTENIBLE



**“Biochar production from vineyards residues in a
pilot plant scale pyrolysis reactor and in a
self-sustainable pyrolysis reactor”**

José Guillermo Rosas Mayoral

León, enero de 2015





UNIVERSIDAD DE LEÓN

**INSTITUTO DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES Y
BIODIVERSIDAD**

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PRODUCCIÓN DE BIOCHAR A PARTIR DE VIÑAS AGOTADAS MEDIANTE
PIRÓLISIS EN REACTOR A ESCALA PILOTO Y EN REACTOR MÓVIL
ENERGÉTICAMENTE SOSTENIBLE**

“Biochar production from vineyards residues in a pilot plant scale pyrolysis reactor and in a self-sustainable pyrolysis reactor”

Directores:

Dra. Marta Elena Sánchez Morán

Dr. Jorge Cara Jiménez

Tesis presentada por:

José Guillermo Rosas Mayoral

Para optar al grado de Doctor

León, enero 2015

A mis padres y hermanas, que a pesar de la distancia han sido mi gran apoyo y motivación. A María y toda mi familia de este lado del

Agradecimientos

Quiero mostrar mi sincero agradecimiento a mis directores de tesis, Dra. Marta Elena Sánchez Morán y Dr. Jorge Cara Jiménez por su guía y apoyo a lo largo de estos años de trabajo conjunto; al Dr. Antonio Morán por haberme permitido formar parte de este grupo de investigación y su apoyo; a todos mis compañeros del IRENA, especialmente a Natalia Gómez por su ayuda y apoyo incondicional y las interminables horas de laboratorio compartidas y a Daniel Blanco por sus valiosos consejos. Agradezco también al personal de Mecanotaf y Bodegas Torres que sin ellos este trabajo simplemente sería inexistente; al Dr. Ondřej Mašek y el grupo de investigación del UKBRC de la Universidad de Edimburgo por su hospitalidad y enseñanzas.

Gracias a todos

Contenido

Contenido	I
Índice de tablas	V
Índice de figuras	IX
Resumen	XIII
Abstract	XV
Lista de abreviaturas	XVII
1. Introducción general	1
1.1 Los viñedos.....	2
1.2 Partes de la viña.....	3
1.3 Tipos de conducción de las viñas.....	4
1.3.1 Formas libres.....	4
1.3.2 Formas apoyadas	4
1.4 El viñedo para vinificación	6
1.4.1 Cultivo de viñedos en el mundo.....	6
1.4.2 Cultivo de viñedos en España	6
1.4.3 El ciclo productivo de la vid	9
1.5 Gestión de residuos en España 2008-2015	10
1.5.1 Gestión de los residuos de viñedos en España	12
1.6 Residuos de viñedos de la industria vitivinícola para la producción de biochar.....	13
1.6.1 Parámetros que determinan la cantidad de residuos de cepas de una hectárea cultivada.....	14
1.7 Bibliografía consultada	15
2. Antecedentes	17
2.1 Pirólisis.....	19
2.1.1 Definición de pirólisis.....	19
2.1.2 Breve historia de la pirólisis	20

2.2	Tipos generales de pirólisis.....	21
2.2.1	Pirólisis rápida	21
2.2.2	Pirólisis lenta	21
2.2.3	Variantes de la pirólisis	21
2.3	Definición de biochar	22
2.3.1	El concepto de biochar-bioenergía	24
2.3.2	Beneficios medioambientales. Combatiendo el cambio climático.....	25
2.3.3	Contexto histórico del uso del biochar	26
2.3.4	Biomasa para la producción de biochar	27
2.3.5	Propiedades físico-químicas del biochar	28
2.4	Bibliografía consultada	32
3.	Objetivos y metodología general.....	35
3.1	Objetivos del trabajo	37
3.2	Objetivos específicos	37
3.3	Materiales.....	37
3.4	Metodología General.....	38
3.4.1	Ensayos en Laboratorio.....	40
3.4.2	Ensayos en planta piloto	40
3.4.3	Análisis del residuo a tratar y de los productos de pirólisis	40
3.5	Diseño y fabricación del reactor térmicamente autosostenible de demostración.....	41
3.5.1	Puesta en marcha del reactor térmicamente autosostenible de demostración.....	42
3.6	Análisis de Ciclo de Vida (ACV)	42
3.7	Diseño conceptual de reactor a gran escala.....	42
4.	Ensayos en termobalanza. Cinética de la pirólisis de madera de vid	43
4.1	Introducción.....	45
4.1.1	Uso de los análisis térmicos	46
4.1.2	El equipo de análisis termogravimétrico: la termobalanza	47
4.1.3	Mecanismo de la pirólisis de biomasa lignocelulósica	48
4.1.4	Cinética.....	50
4.1.5	Modelos cinéticos para la pirólisis de biomasa	51
4.2	Material y Métodos	52
4.2.1	Material.....	52
4.2.2	Equipo de termobalanza	53
4.2.3	Métodos.....	53
4.3	Resultados y discusión	58
4.3.1	Resultados de los ensayos termogravimétricos	58
4.3.2	Resultados de los cálculos de los parámetros cinéticos	61
4.4	Conclusiones	67
4.5	Bibliografía consultada	68

5.	Producción de biochar de madera de cepas arrancadas.....	71
5.1	Introducción.....	73
5.2	Material y métodos.....	73
5.2.1	Descripción del reactor de pirólisis a escala piloto (RPP) y condiciones de trabajo.....	73
5.2.2	Descripción del pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (PAM) y condiciones de trabajo.....	75
5.2.2.1	<i>Condiciones de trabajo del pirolizador térmicamente autosostenible y móvi.....</i>	<i>77</i>
5.2.3	Material a pirolizar.....	78
5.2.4	Montaje de toma de muestras en el reactor de pirólisis escala piloto (RPP).....	78
5.2.5	Técnicas analíticas.....	79
5.2.6	Balance de materia-energía del proceso de pirólisis en el reactor a escala piloto (RPP).....	81
5.2.7	Caracterización de la fracción sólida (carbonizado) como biochar	82
5.3	Resultados y discusión	88
5.3.1	Caracterización de la madera de cepas arrancadas	88
5.3.2	Consumo energético del reactor de pirólisis a escala piloto.....	91
5.3.3	Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos	92
5.3.4	Caracterización de la fracción gaseosa	93
5.3.5	Análisis químico de la fracción sólida y líquida.....	95
5.3.6	Balance de materia-energía de los ensayos en el RPP	98
5.3.7	Caracterización de la fracción sólida (carbonizado) como biochar	100
5.4	Conclusiones	117
5.5	Bibliografía consultada	119
6.	Análisis de ciclo de vida	123
6.1	Introducción.....	125
6.2	Material y métodos.....	127
6.2.1	Objetivo, alcance y herramientas del ACV.....	127
6.2.2	Unidad funcional del ACV	128
6.2.3	Sistema del ACV	129
6.2.4	Escenarios a estudiar	129
6.2.5	Reducción de emisiones de CO ₂ por botella de vino.....	130
6.2.6	Límites del ACV	131
6.3	Etapa de inventario.....	132
6.3.1	Operación del reactor	132
6.3.2	Transporte de material para pirolizador fijo.....	134
6.3.3	Transporte de material para el pirolizador móvil	137
6.3.4	Disposición final del biochar	139
6.3.5	Producción de vino.....	139
6.4	Análisis del impacto ambiental.....	140
6.5	Resultados y discusión	143
6.5.1	Quema de madera en el campo.....	143
6.5.2	Reactor de pirólisis.....	144

6.5.3	Reducción de emisiones de CO ₂ por botella de vino	147
6.5.4	Comparativa de impactos en las categorías evaluadas por el método CML 2 baseline 2000	148
6.6	Conclusiones, interpretación del Análisis de Ciclo de Vida	150
6.7	Bibliografía consultada	152
7.	Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala	155
7.1	Introducción.....	157
7.2	Material y métodos.....	159
7.2.1	Material.....	159
7.2.2	Requisitos de la planta de pirólisis.....	160
7.3	Cálculo de las dimensiones del horno rotatorio.....	161
7.3.1	Transporte de material en el interior del horno rotatorio	161
7.4	Resultados.....	169
7.4.1	Dimensionamiento del horno rotatorio.....	169
7.4.2	Verificación del tipo de movimiento transversal del material en el horno rotatorio	170
7.4.3	Caudales de material esperados	171
7.5	Conclusiones	172
7.6	Bibliografía consultada	174
8.	Conclusiones generales y trabajos futuros.....	175
8.1	Conclusiones generales	177
8.2	Trabajos futuros.....	179
8.3	General conclusions.....	181
8.4	Future works.....	183
9.	Anexos	185
9.1	Mapa mundial de explotaciones de viñedos	187
9.2	Tablas.....	189
9.3	Planos orientativos de las dimensiones del horno rotatorio calculado	193
9.4	Fichas técnicas de biochar estándar del Centro de Investigación del Biochar del Reino Unido (UKBRC)	199

Índice de tablas

Tabla 1.1. Ejemplos de marcos de plantación y densidad de viña	14
Tabla 2.1. Tipos de pirólisis y rendimientos típicos de productos. Adaptado de Bridgwater (2007)	22
Tabla 2.2. Lista de algunos beneficios del biochar observados y autores que los han estudiado.....	23
Tabla 2.3. Componentes de la biomasa lignocelulósica y sus rangos de descomposición térmica	27
Tabla 2.4. Rangos de valores típicos del análisis inmediato del biochar	29
Tabla 4.1. Procesos durante la pirólisis de materia lignocelulósica (Parthasarathy et al., 2013)	49
Tabla 4.2. Análisis inmediato de la madera de cepas arrancadas (MCA) en laboratorio (Lab.) y su comparativa con resultados obtenidos en termobalanza.....	59
Tabla 4.3. Parámetros característicos del proceso de pirólisis de la madera de cepas para distintas velocidades de calentamiento.....	60
Tabla 4.4. Comparativa de la energía de activación (E) calculada por los dos métodos propuestos	64
Tabla 5.1. Materia distinta a madera de cepas arrancadas de una muestra de MCA y su densidad aparente en condiciones de material tal cual es recibido, (cantidad de suelo calculada en el capítulo 4).....	89
Tabla 5.2. Caracterización química de la madera de cepas arrancadas (MCA) y de otros materiales de la base de datos Phyllis2	90
Tabla 5.3. Energía consumida por la planta piloto de pirólisis por kilogramo de MCA tratado.....	91
Tabla 5.4. Composición de la fracción gaseosa de la pirólisis de MCA en la planta piloto, poder calorífico superior (PCS), inferior (PCI) y densidad a 0 y 25 °C de temperatura de referencia	93
Tabla 5.5. Energía contenida en la fracción gaseosa obtenida en la planta piloto por kilogramo de material tratado y eficiencia de gas frío	95
Tabla 5.6. Caracterización química de la fracción sólida de pirólisis de MCA obtenida en el reactor de pirólisis escala piloto (FR-RPP) y en el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM)	96
Tabla 5.7. Caracterización de la fase pesada de la fracción líquida de la pirólisis de MCA en la planta piloto	97
Tabla 5.8. Tabla resumen de datos de rendimientos, poder calorífico y energía contenida en las fracciones de la pirólisis de MCA	98
Tabla 5.9. Evaluación de potencial de proceso autotérmico.....	100
Tabla 5.10. Distribución de tamaño de partícula en la fracción sólida obtenida de la pirólisis de MCA en el reactor a escala piloto (FS-RPP) y el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM)	101

Tabla 5.11. Resultados en base seca del análisis de los carbonizados (fracción sólida) de MCA producidos en el reactor piloto (FS-RPP) y pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM) como fertilizante orgánico	102
Tabla 5.12. Valores límite de concentración de metales pesados en fertilizantes según la legislación española, el EBC e IBI en miligramos por kilogramo de materia seca y contenidos en las fracciones sólidas obtenidas	105
Tabla 5.13. Concentraciones de los 16 hidrocarburos policíclicos aromáticos prioritarios (HAPs) de la EPA encontrados en el carbonizado de madera de cepas arrancadas.....	107
Tabla 5.14. Relaciones molares H/C y O/C para el carbonizado de madera de cepas arrancadas obtenido en la planta piloto.....	108
Tabla 5.15. Porcentaje de carbono estable presente en el carbonizado (fracción sólida) de madera de cepas arrancadas y un compost comercial. El porcentaje es relativo a la cantidad de carbono presente en el carbonizado	110
Tabla 5.16. Porcentaje de carbono lábil o de rápida degradación o mineralización presente en el carbonizado de MCA y en el compost comercial. El porcentaje es relativo a la cantidad de carbono presente en el carbonizado	112
Tabla 5.17. Contenido de cenizas de las fracciones X>4mm y compuesta de las muestras FS-RPP y FS-PAM	113
Tabla 5.18. Parámetros de textura superficial determinados para el carbonizado de madera de cepas arrancadas obtenido en la planta piloto y en el reactor móvil.....	113
Tabla 6.1. Tiempo requerido para tratar una unidad funcional (UF) y del total de madera arrancada en base anual	133
Tabla 6.2. Diferencias en los casos 5 y 6 de operación del reactor para funcionamiento en modo móvil y fijo.....	134
Tabla 6.3. Distancias entre las fincas y el punto de tratamiento donde se encuentra el reactor...	135
Tabla 6.4. Recorrido del reactor móvil.....	138
Tabla 6.5. Datos de partida para el Análisis de Ciclo de Vida de la producción de biochar a partir de madera de cepas arrancadas	140
Tabla 6.6. Potencial de reducción de huella de carbono por botella de vino (75 cl) producida en la bodega.....	147
Tabla 7.1. Grados de llenado óptimo para pendientes comunes de hornos rotatorios, (Duda, 1977).....	163
Tabla 7.2. Valores de grado de llenado teórico “ Φ ” de hornos rotatorios en función del ángulo central “ α ”. Fuente: Duda (1977).....	165
Tabla 7.3. Datos para dimensionamiento del horno rotatorio.....	168
Tabla 7.4. Resultados de los cálculos de los parámetros del horno rotatorio	169
Tabla 7.5. Parámetros de verificación de movimiento transversal en condiciones supercríticas	170
Tabla 7.6. Valores mínimos y máximos de velocidad de rotación para los que se obtiene un movimiento transversal en condiciones supercríticas y sus correspondientes tiempos de residencia (t) y caudal másico de material (Q).....	171

Tabla 7.7. Flujos de materia del horno rotatorio para 2000 kg/h de material alimentado y la energía disponible en gases y líquidos.....	172
Tabla A. 1 Tiempo requerido para tratar una UF del sistema estudiado y comparación de modos de trabajo del reactor, modo fijo o móvil	189
Tabla A. 2. Comparativa de las emisiones equivalentes para cada categoría de impacto ambiental para los ciclos de vida estudiados, quema de la madera y producción de biochar en el pirolizador térmicamente autosostenible en modo fijo y móvil.	190
Tabla A. 3. Lista de empresas dedicadas al diseño, construcción o comercialización de equipos de pirólisis a escala industrial.....	191

Índice de figuras

Figura 1.1. Superficie (ha) de viñedos en España agrupados por tipo de explotación (datos de la encuesta base de viñedos 2009)	7
Figura 1.2. Explotaciones españolas de viñedos agrupados por tamaño de viñedos en hectáreas (datos de la encuesta base de viñedos 2009)	7
Figura 1.3. Superficie de viñedos en España, (adaptado de ECYRCE 2013).....	8
Figura 1.4. Evolución de la superficie de viñedo en España desde 2005 a 2012 (datos de ECYRCE 2013)	9
Figura 1.5. Evolución de la producción de uva en función de la edad de la viña (adaptado de 100 años de La Rioja Alta, 1990)	10
Figura 2.1 Productos de la pirólisis	19
Figura 2.2. Comparativa del tiempo de residencia del carbono de la biomasa y del biochar en suelo. Adaptado de: Lehmann et al., (2006).....	23
Figura 2.3. Representación del uso de la pirólisis de biomasa para generar energía y fijar carbono en el suelo	26
Figura 3.1. Esquema de la metodología general de trabajo	39
Figura 4.1. Conjunto horno-microbalanza (a) y detalle del portamuestras en el brazo de la microbalanza (b) de la termobalanza SDT Q600 (Adaptado de: TA instruments; www.tainstruments.com)	48
Figura 4.2. Mecanismo de reacción de una sola etapa, solo se consideran las condiciones iniciales y finales.....	51
Figura 4.3. Termobalanza Texas Instrument modelo SDT Q 600 utilizada en los ensayos termogravimétricos.....	53
Figura 4.4. Curvas TG de la pirólisis de madera de cepas a distintas velocidades de calentamiento	59
Figura 4.5. Curvas DTG de la madera de cepas a distintas velocidades de calentamiento.....	61
Figura 4.6. Representación gráfica del grado de transformación (α) de la materia en función de la temperatura	62
Figura 4.7. Representación gráfica de Log de β frente $1000/T$ y la recta de ajuste para cada velocidad de calentamiento, para el método de Flynn y Wall	63
Figura 4.8. Representación gráfica de Log de β frente $1.000/T$ y la recta de ajuste para cada velocidad de calentamiento, para el método de Vyazovkin	64
Figura 4.9. Factor pre-exponencial o de factor de frecuencia en función del grado de conversión de la materia.....	65
Figura 4.10. Representación gráfica del $\ln [-\ln (1-\alpha(T))]$ frente a $\ln \beta$ para la determinación del grado de reacción n	66
Figura 5.1. Esquema del reactor de pirólisis a escala planta piloto del IRENA.....	74

Figura 5.2. Fotografías del reactor de pirólisis a escala planta piloto (RPP) del IRENA.....	75
Figura 5.3. Diagrama básico del reactor térmicamente autosostenible y móvil diseñado por Mecanotaf S.A. e IRENA.	76
Figura 5.4. Pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (PAM) en un viñedo.....	77
Figura 5.5. Esquema del PPR y el sistema para muestreo de líquidos y gases acoplado al reactor de pirólisis (en el recuadro discontinuo).....	79
Figura 5.6. Fotografías del biochar durante los experimentos de incubación	85
Figura 5.7. Rango de tamaños de poros, técnicas de caracterización e interacciones fisicoquímicas relevantes del biochar con el suelo y medio que lo rodea	86
Figura 5.8. Distintos tipos de volúmenes que se pueden determinar para partículas porosas Adaptado de “Volume and Density Determinations for Particle Technologists” de Micrometrics Instrument Corp. (16/02/2001) (http://www.particletesting.com/Repository/Files/density_determinations.pdf).....	87
Figura 5.9. Madera de cepas arrancadas	89
Figura 5.10. Distribución de partículas en milímetros de una muestra representativa de MCA.....	90
Figura 5.11. Gráfica de rendimientos de productos de pirólisis para distintos ensayos de producción de biochar	92
Figura 5.12. Diagrama de energías por kilogramo de MCA.....	99
Figura 5.13. Representación de las propiedades del biochar (círculo más externo), las propiedades del suelo en las que puede repercutir la aplicación del biochar (círculo medio) y sobre la biota presente (círculo central). Adaptado de Lehmann et al., (2011) ..	103
Figura 5.14. Diagrama de Van Krevelen para la biomasa de madera de cepas arrancadas (MCA), las fracciones sólidas (carbonizado) obtenidas de los dos equipos de pirólisis (FS-RPP y FS-PAM).....	109
Figura 6.1. Límites del sistema para el caso del pirolizador fijo	131
Figura 6.2. Límites del sistema para el caso del pirolizador móvil	131
Figura 6.3. Diagrama de red para el ciclo de vida de la madera en el sistema de referencia (la madera se quema en el campo).....	143
Figura 6.4. Diagrama de red del proceso del reactor de pirólisis, (a) reactor trabajando en modo fijo y (b) en modo móvil.....	144
Figura 6.5. Diagrama de ciclo de vida del escenario reactor fijo	145
Figura 6.6. Diagrama de red del ciclo de vida del escenario reactor móvil.....	146
Figura 6.7. Comparativa de impacto sobre las distintas categorías de impacto ambiental del método CML 2 baseline 2000	149
Figura 7.1. Distribución de sectores de la industria del biochar de un total de 175 participantes del estudio del <i>International Biochar Initiative</i> (IBI). Adaptado de: Estado de la industria del biochar 2013 (IBI)	158
Figura 7.2. Distribución geográfica de empresas de la industria del biochar de un total de 175 participantes del estudio del <i>International Biochar Initiative</i> (IBI). Adaptado de: Estado de la industria del biochar 2013 (IBI)	158

Figura 7.3. Diagrama de flujo del material a través del proceso de pirólisis.....	160
Figura 7.4. Tipos de movimiento transversal del material en el interior de un horno rotatorio, a) movimiento subcrítico, b) movimiento supercrítico	162
Figura 7.5. Índice de llenado de un horno rotatorio.....	164
Figura A. 1 Mapa de superficie de viñedos en el mundo, adaptado del Informe Estadístico del Mundo Vitivinícola 2013 del OVI.....	188

Resumen

El presente trabajo se centra en la producción de biochar mediante el tratamiento térmico de pirólisis a partir de biomasa lignocelulósica, desde una perspectiva práctica, controlada y sostenible. Además, también se establecen las bases para el diseño y fabricación de un reactor de pirólisis térmicamente auto-sostenible a escala demostración que pueda ser transportado a distintos emplazamientos sin infraestructuras, y su posible escalado a nivel industrial.

En este trabajo se plantea la gestión de un residuo de la industria vitivinícola generando un producto con mayor valor añadido, logrando a la vez una disminución en la huella de carbono. Uno de los condicionantes de este trabajo fue que el material debía utilizarse con el menor pretratamiento posible (evitar operaciones de lavado, secado o triturado), previo a su pirolizado, para no incurrir en excesivos costes de operación.

Para alcanzar tales objetivos se comenzó realizando la caracterización del material (madera de cepas arrancadas) a ser pirolizado mediante análisis inmediato, análisis elemental y la determinación de su poder calorífico. Se continuó con un estudio termogravimétrico para la evaluación de los perfiles de pérdida de masa en atmósfera inerte (curvas TG y DTG), bajo distintos programas de calentamiento, que servirían como base para la determinación de las condiciones de pirólisis en la producción de biochar a escala piloto. Posteriormente, se realizaron una serie de ensayos para determinar los parámetros cinéticos de la pirólisis de la madera de cepas arrancadas, utilizándose los métodos de Flynn - Wall y Vyazovkin en la determinación de la energía de activación.

A continuación de la etapa de termogravimetría, se utilizó un reactor de pirólisis escala piloto, para la producción de biochar, con capacidad de tratamiento de 15 kg/h. Durante la etapa de producción se realizó el seguimiento de los parámetros del proceso, tales como temperatura del reactor, tiempo de permanencia del material en el interior del reactor, rendimientos de productos de pirólisis (sólidos, líquidos y gases) y energía consumida. Además, en esta etapa del trabajo, se tomaron muestras de los productos de pirólisis y se caracterizaron químicamente. Con toda la información obtenida en estos ensayos se realizaron los balances de materia y energía de este proceso. De esta forma, se pudo demostrar que la energía contenida en los gases y líquidos (5,14 MJ/kg) de la pirólisis de madera de cepas arrancadas es suficiente para abastecer la demanda de energía del propio proceso de pirólisis (2,79 MJ/kg), quedando un excedente de 2,35 MJ/kg.

Dichos balances fueron la base del diseño del pirolizador auto-sostenible y móvil a escala demostración.

El producto sólido de la pirólisis (carbonizado), se caracterizó desde la perspectiva de su uso como biochar. Para esta finalidad se evaluaron parámetros tales como: contenido de nutrientes, porosidad, área superficial, contenido de metales pesados e hidrocarburos policíclicos aromáticos. En cuanto a la naturaleza recalcitrante del biochar en el suelo y su capacidad de actuar como sumidero de carbono, se determinaron los contenidos de carbono lábil (de fácil degradación) y estable por medio de ensayos de incubación y oxidación acelerada, respectivamente.

Una vez construido el pirolizador térmicamente auto-sostenible y móvil a escala demostración, se realizaron ensayos de producción de biochar en campo, durante los cuales se registraron datos del funcionamiento y comportamiento del equipo. Al igual que en la etapa de producción de biochar, en el reactor a escala piloto se recogieron muestras representativas del carbonizado y se analizaron bajo el mismo criterio. El carbonizado obtenido en el reactor móvil presentó mejores características como biochar que el obtenido en el reactor escala piloto, ya que contenía menos cenizas, mayor área superficial y mayor proporción de carbono estable. En cuanto al contenido de metales pesados, cumple con 4 de las 7 clasificaciones recogidas entre la legislación española de fertilizantes orgánicos, el *European Biochar Certificate* (EBC) y el estándar del *International Biochar Initiative* (IBI).

La siguiente etapa del trabajo fue el estudio del análisis de ciclo de vida (ACV) para el uso del pirolizador auto-sostenible empleando la información obtenida durante los ensayos de producción de biochar y los resultados de su caracterización. Se evaluó el desempeño del reactor trabajando en una ubicación fija y siendo desplazado a los viñedos (fuente de los residuos a tratar). Con este análisis se determinó el potencial de reducción de la huella de carbono por botella de vino producida en la bodega del caso de estudio. El potencial de reducción de la huella de carbono fue de 22,66 gCO₂ eq por botella de vino.

Como punto final se realizó el diseño conceptual y dimensionamiento de un pirolizador a gran escala (2t/h) para el tratamiento de madera de cepas arrancadas y otros materiales de características similares. La tecnología elegida para tal finalidad fue la de los hornos rotatorios ya que presentan cierto grado de flexibilidad en su operación que resulta ventajoso para un proceso de pirólisis.

Abstract

This work focuses on biochar production by means of pyrolysis process of lignocellulosic biomass in a practical, controlled and sustainable way. As well as in setting the bases for the design and production of a self-sustainable pyrolysis reactor at a demonstration scale that can be moved to different sites without infrastructure and its possible sizing to an industrial level.

This paper considers the management of a waste from the winemaking industry creating a product with a higher added value, achieving simultaneously a reduction in the carbon footprint of this industry. One of the determining factors of this project was that the material should be used with the least possible pre-treatment (avoiding washing, drying or shredding operations), prior to pyrolysis to prevent excessive operation costs.

To reach such objectives the first step was to characterise the material (pulled up vine wood) by means of proximate and ultimate analyses and the determination of its heating value. A thermogravimetric study was then performed for the analysis of mass loss profiles in an inert atmosphere (TG and DTG curves), under different heating programs, that could be used as a base for determining the pyrolysis conditions in the production of biochar in a pilot scale pyrolysis reactor. Subsequently, several trials were carried out to determine the kinetic parameters of pulled out vine wood pyrolysis, using the Flynn - Wall and Vyazovkin methods in the determination of the activation energy.

Afterwards a pilot scale pyrolysis reactor with a treating capacity of 15 kg/h of material was used for biochar production. During the production stage monitoring of the process parameters was performed, such as reactor temperature, material residence time in the reactor, yield of pyrolysis products (solids, liquids, and gases) and consumed energy. Furthermore, at this stage samples of the pyrolysis products were taken and chemically characterised. With all information gathered in these trials mass and energy balances of this process were carried out. It was proven that the energy contained in the gases and liquids products (5.14 MJ/kg) of the pulled out vine wood is enough to supply the energy demand of the pyrolysis process itself (2.79 MJ/kg), leaving a surplus of 2.35 MJ/kg. Said balances were the base for designing the mobile and self-sustainable pyrolyser at a demonstration scale.

The solid product of pyrolysis (char) was characterised from the standpoint of its use as biochar. For this purpose parameters such as: nutrient content, porosity and surface area, heavy metal

content and polycyclic aromatic hydrocarbons were assessed. Regarding the recalcitrant nature of biochar in soil and its capacity to act as a carbon sink, the contents of labile (of easy degradation) and stable carbon were determined by means of incubation and accelerated oxidation trials respectively.

Once the thermally self-sustainable and mobile pyrolyser was built at a demonstration scale, on field biochar production tests were carried out, and data on functioning and behaviour of the equipment were recorded. As in the stage of biochar production (with the pilot scale pyrolysis reactor), representative samples of the char were gathered and analysed under the same criteria. The char obtained with the mobile reactor showed better characteristics as biochar than the one obtained with the pilot scale reactor, due to the fact that it contains less ashes, a bigger surface area and a higher proportion of stable carbon. Regarding the content of heavy metals, it fulfils 4 out of 7 classifications present in the Spanish organic fertilizers law, the European Biochar Certificate (EBC) and the standard of International Biochar Initiative (IBI).

The next work stage was the life cycle assessment of the use of the self-sustainable pyrolyser adopting the information obtained during the biochar production tests and the results of its characterisation. The performance of the reactor was evaluated on a fixed location and being moved to the vineyards (source of the waste to be treated). With this analysis the potential reduction of the carbon footprint was determined per wine bottle produced in the winery of the case study. The potential for carbon foot print reduction was 22.66 gCO₂ eq per wine bottle.

Finally, the conceptual design and sizing of a large scale pyrolyser (2t/h) was carried out to treat wood of pulled out vines and other materials of similar characteristics. The chosen technology for this task was that of rotary kilns because it presents a certain degree of flexibility in their operation which is an advantage for a process of pyrolysis.

Lista de abreviaturas

ACV	Análisis de ciclo de vida
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CO₂eq	Emisiones equivalentes de CO ₂
DE	Desviación estándar
DTG	Curva de velocidad de pérdida de masa
EBC	<i>European Biochar Certificate</i>
EGF	Eficiencia de gas frío
EPA	Agencia de protección al medio ambiente de los EE.UU.
FS-PAM	Fracción sólida obtenida en el reactor térmicamente autosostenible móvil,
FS-RPP	Fracción sólida obtenida en el reactor de pirólisis a escala piloto
GEI	Gases de efecto invernadero
HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
IBI	<i>International Biochar Initiative</i>
IPCC	Panel intergubernamental de expertos en el cambio climático
MCA	Madera de cepas arrancadas
MCA_{limpia}	Madera de cepas arrancadas limpia
PAM	Pirolizador/reactor de pirólisis térmicamente autosostenible y móvil
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
RPP	Reactor de pirólisis a escala piloto
tCO₂eq	Toneladas equivalentes de dióxido de carbono
TG	Curva de pérdida de masa
tkm	Toneladas-kilómetro
UF	Unidad funcional

1. Introducción general

En la industria vitivinícola, de forma anual, se produce una gran cantidad de residuos provenientes del cultivo de la vid, siendo uno de éstos las cepas de baja producción que son arrancadas del suelo y sustituidas por nuevas. Actualmente, la práctica más común de gestión de dichos residuos es la quema abierta, lo que representa un riesgo para la salud humana y el medio ambiente.

Este trabajo plantea la utilización de dichos residuos para la producción de biochar de forma sostenible, así como el establecimiento de las bases para el diseño y fabricación de un pirolizador autosostenible y móvil. Además se evalúa el potencial para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero a través de la producción y aplicación de biochar en el sector vitivinícola. Dicho pirolizador es el producto más avanzado de este trabajo en cuanto a nivel de madurez tecnológica. La madurez tecnológica, se puede expresar mediante escalas como la TRL (*Technology Readiness Level*), que resulta de interés desde el punto de vista de la evaluación de proyectos y además es un requisito de los proyectos del H2020. El nivel en que se encuentra el desarrollo del pirolizador autosostenible y móvil es el TRL 6 que comprende la etapa de demostración de la tecnología (Comisión Europea, 2012).

A pesar del nivel de madurez tecnológico en el que se efectúa este proyecto, es sabido que estos desarrollos requieren volver a etapas previas de investigación incluso en altos TRLs, dado que aparecen nuevos retos que deben ser superados, como puede ser la manufactura de algún componente lo cual puede implicar el volver a una etapa de investigación y plantear soluciones para su posterior implementación mejorando el nivel tecnológico global.

1.1 Los viñedos

Hay una idea extendida de que el origen de la elaboración del vino y del cultivo de la vid surgió al sur del Caúcaso, entre Turquía, Armenia e Irán. En Georgia (parte de la antigua Unión Soviética), un grupo de científicos descubrieron restos de vino en una vasija de aproximadamente 8000 años de antigüedad, análisis bioquímicos de la misma determinaron que se había agregado resina de árboles para conservar el vino (Keys, 2003). También se conoce la elaboración de vinos en las islas de la antigua Grecia, influenciados por el comercio de la civilización minoica en Creta con el antiguo Egipto. El cultivo de la vid y la elaboración de vino se extendieron en la Grecia continental para después ser llevada por los romanos a la cuenca del Mediterráneo.

1.2 Partes de la viña

La vid pertenece a la familia de las vitáceas (Muñoz Gómez, 1993), en el cual está comprendido el género *Vitis*. En el que a su vez se agrupan más de cincuenta especies diferentes. Siendo las de mayor interés aquellas variedades utilizadas para la elaboración de vino y uvas de mesa. Existen también variedades de interés para ser utilizadas como portainjertos debido a su resistencia a la Filoxera (insecto parásito de la vid).

A continuación se mencionan y describen brevemente las partes de una planta de vid:

- **La raíz.** Es la parte subterránea de la planta, muy importante a nivel funcional, dando soporte y fijación a la planta en el suelo. Cuenta con unos pelos absorbentes que son los encargados de la incorporación y asimilación de los elementos nutritivos y del agua presente en el suelo.
- **El tronco y sus ramificaciones.** El tronco es el elemento de unión física entre la raíz y la parte productora de la planta. Su estructura resulta similar a la de la raíz ya que es una prolongación de la misma. La ramificación se produce a una determinada altura, y tanto su longitud como el grosor son fuertemente determinados por el sistema de cultivo (colocación en espaldera, emparrado, formación en vaso, etc.). El tronco de la vid tiende a tomar diversas formas pero nunca es totalmente recto. La vid es una planta trepadora que se puede extender por el suelo hasta encontrar algún elemento de apoyo para comenzar su desarrollo vertical.
- **Ramas primarias o pámpanos.** Son de longitud variable dependiente de la especie y técnicas de cultivo (riego, abonado, etc.), pueden medir varios metros. En estas ramas se producen las inflorescencias que dan paso a los racimos de uvas.
- **Ramas secundarias o brotes anticipados.** Son más cortas que las ramas primarias y habitualmente no producen floración y si se llega a dar el caso, las uvas son pequeñas.
- **Las yemas.** Una yema es un brote embrionario en el que se puede apreciar una diminuta rama provista de hojas, inflorescencias y zarcillos rudimentarios y que son el esbozo del futuro pámpano. Existen varios tipos de yemas: terminal, latente, pronta, basilares y adventicias. Las yemas latentes son las más fértiles de todas, mientras que las prontas suelen ser poco fértiles y las basilares son de fertilidad irregular.
- **Las hojas.** En ellas se produce la energía, se puede hacer una analogía a un panel solar ya que captan energía luminosa para transformar una serie de compuestos minerales (savia

bruta) en compuestos orgánicos altamente energéticos. La hoja también cumple funciones de respiración y transpiración de la planta.

- **La flor y el fruto.** En la vid la formación de las flores se da en grupo, dando lugar a lo llamado inflorescencia. Un racimo está formado por un conjunto de inflorescencias. Por regla general las flores de la *Vitis Vinifera* son hermafroditas. Una vez que las flores han sido fecundadas, se inicia una serie de transformaciones que culminan en la formación del fruto.
- **Los zarcillos.** Nacen del nudo del sarmiento, pero en el lugar opuesto a la inserción de las hojas. Tienen la función de sujetar los pámpanos gracias a su desplazamiento en espiral con lo que consigue enrollarse en los elementos de sujeción a su alcance. Una vez enroscado en algún lugar se lignifica rápidamente, endureciéndose y aumentando así su resistencia.

1.3 Tipos de conducción de las viñas

Actualmente el cultivo de la vid es una labor encaminada a la producción de frutos de calidad tanto para uva de mesa, pasificación o vinificación.

En los primeros años de cultivo se inicia la formación de la cepa y el viticultor debe encaminar la cepa según el sistema de conducción que haya escogido. Esto influirá en la futura estructura de la planta (altura del tronco, cantidad de brazos, disposición de los racimos y del follaje entre otros), en la necesidad de la colocación de espalderas, su tipo, el sistema de poda a realizar así como en el resto de labores necesarias durante el periodo vegetativo de la vid.

1.3.1 Formas libres

La vid se conduce sin la necesidad de elementos de apoyo. Presenta el inconveniente de la dificultad de mecanizar la vendimia, la ventaja es el bajo coste de implementación.

1.3.2 Formas apoyadas

Se utilizan elementos de apoyo en la conducción de la planta. Si la vegetación se mantiene en un plano vertical se determina de “espaldera”, en cambio si se mantiene en un plano horizontal se denomina “parral”. Las formas apoyadas presentan un elevado coste de implementación, los cuales son recompensados con las siguientes ventajas sobre las formas libres:

- Aumento de la insolación
- Mayor soporte contra vientos fuertes
- Sistematización de la poda
- Se evitan problemas sanitarios por cercanía de hojas y frutos al suelo
- Alto grado de mecanización del cultivo

1.3.2.1 Sistemas conducción apoyados

En la búsqueda de técnicas para mejorar la producción, calidad y recolección de uvas, han surgido distintos sistemas de conducción de las vides en los viñedos, algunos de los más usados son explicados a continuación.

- **Sistema de vara y espolón.** Es un método que se puede emplear con todos los cultivos y radica en varas verticales para guía del tallo y alambres horizontales espaciados para el desarrollo de los brazos. Los vástagos que se forman se podan cada año hacia la mitad del invierno y se suelen realizar aclareos de vástagos y hojas durante el verano.
- **Sistema Guyot.** Es el sistema más empleado para cultivos de uvas para hacer vino, consiste en un tronco resistente y bajo y el desarrollo de vástagos verticales atados a los alambres en donde se recogerán los frutos a partir del tercer año. Se realizan diversas podas de formación debido a su estructura en “Y” con ramificaciones.
- **Sistema de cortina.** Es un sistema ampliamente empleado por productores comerciales, consiste en la formación de una configuración en “T” donde los vástagos puedan colgar hacia abajo sin que esto afecte a los frutos ni en cantidad ni calidad. Se usan como en los anteriores métodos, estacas para el tronco y alambres horizontales espaciados para el direccionamiento y la formación de los sarmientos (Brickell et al., 1997).
- **Cordón Royat.** El sistema cordón Royat puede ser de modo simple o doble, recibe también el nombre de Trellis o VSP (Vertical Shoot Position). El sistema simple radica en la formación de un sarmiento vigoroso en sentido horizontal apoyado sobre alambres, y el sistema doble parte de dos sarmientos vigorosos que se arquean en direcciones opuestas sobre el alambre.

1.4 El viñedo para vinificación

1.4.1 Cultivo de viñedos en el mundo

La Organización Internacional de la Viña y del Vino (OIV) en su Informe Estadístico del Mundo Vitivinícola del 2013, presenta un cúmulo de información acerca de la superficie cultivada de viñedos, la producción de vino y su comercialización. De dicho documento se han obtenido los datos de superficie de viñedos a nivel mundial y europeo.

La información recogida en el informe anteriormente citado, se armonizó con la disponible en la FAO (Food and Agriculture Organization). Así como de otras fuentes, que comprenden: datos obtenidos a través de cuestionarios rellenos por los estados miembros (se incluyen en el informe los recibidos por la OIV hasta el 15 de mayo de 2013), datos de fuentes públicas tales como agencias estatales de estadística y datos obtenidos de la Comisión Europea (Castellucci, 2013).

En la Figura A. 1 de la sección de anexos se muestran sobre un mapa los países con las mayores superficies dedicadas a viñedos para los años 2011 y 2012. La mayor cantidad de hectáreas dedicadas a viñedos se concentra en Europa y sin lugar a dudas España se encuentra en el primer puesto. La siguiente región en extensión de viñedos es Asia con China a la cabeza.

1.4.2 Cultivo de viñedos en España

1.4.2.1 Encuesta del viñedo

Mediante el reglamento (CEE) 357/79 del consejo de estados miembros se establecía que éstos realizarán una encuesta base relativa a la superficie vitícola cada diez años, referida a las explotaciones que tengan viñedos. En concordancia con el anterior reglamento, España realizó en el año 2009 una encuesta base sobre la superficie vitícola.

El Reglamento 2329/98, permitió que dicha encuesta se realizase utilizando los datos del registro vitícola español ya que está en vigor y es de actualización permanente.

Actualmente dicho reglamento ha sido derogado por el Reglamento (UE) n° 1337/2011 del Parlamento Europeo y el Consejo sobre Estadísticas de Cultivos Permanentes.

Los datos presentados en Figura 1.1 y Figura 1.2 pertenecen a la memoria de la Encuesta Base de Viñedos correspondiente al año 2009, de acuerdo a la nueva legislación Comunitaria, la próxima encuesta será en el año 2015 (MAGRAMA, 2014).

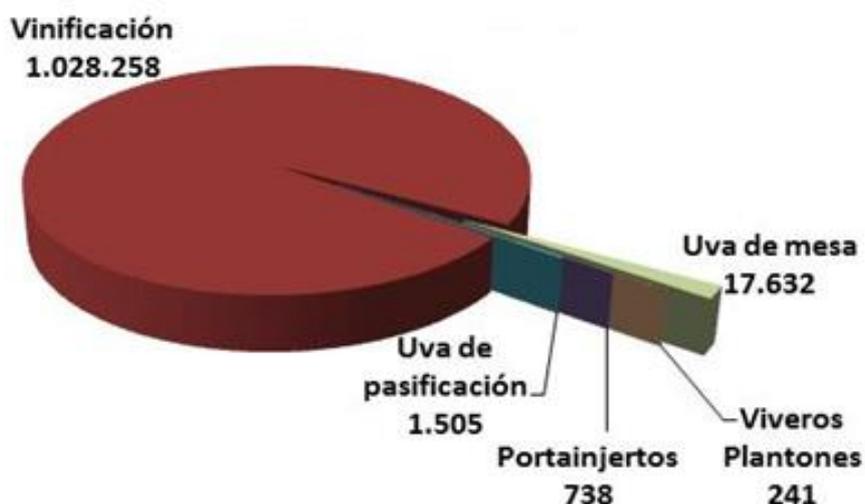


Figura 1.1. Superficie (ha) de viñedos en España agrupados por tipo de explotación (datos de la encuesta base de viñedos 2009)

La producción de uva para la vinificación es el tipo de explotación de viñas predominante como se aprecia en la Figura 1.1, este tipo de explotación representaba en el 2009 alrededor del 98% de la superficie de viñedos en España. La Figura 1.2 muestra el número de explotaciones españolas de viñedos agrupadas por tamaño de viñedo en hectáreas. La mayor cantidad de explotaciones son de un tamaño de entre 0,1 y 0,2 hectáreas, sin embargo, representan tan solo un 1,05 % del total de superficie de viñedos en España.

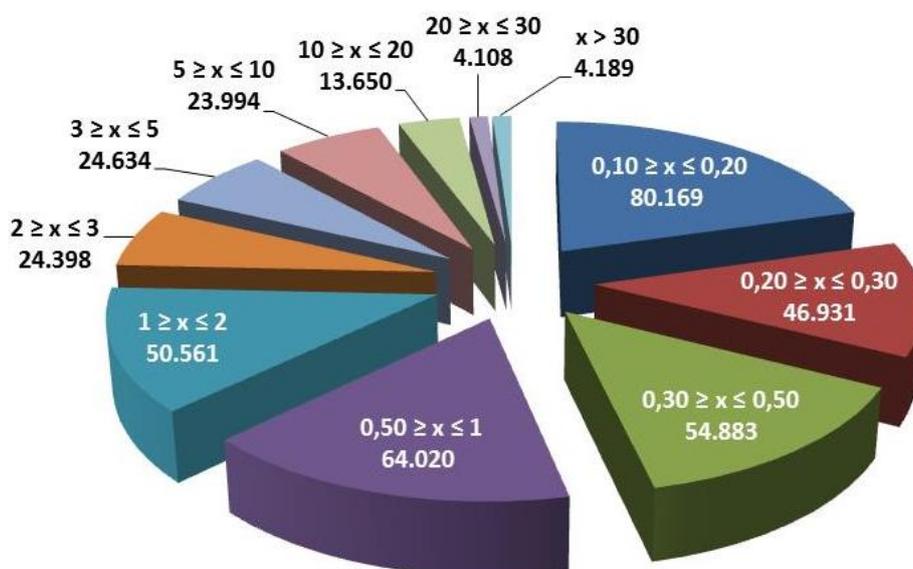


Figura 1.2. Explotaciones españolas de viñedos agrupados por tamaño de viñedos en hectáreas (datos de la encuesta base de viñedos 2009)

1.4.2.2 Encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos en España (ESYRCE)

En base a los datos del ESYRCE, el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España elaboró el Análisis de las Plantaciones de Viñedo en España. En el informe se describe y analiza la situación de las plantaciones de viñedo en España en el año 2012 y la evolución de los últimos años (ESYRCE, 2013).

La información contenida en el análisis ha sido tomada directamente de observaciones en el campo, sin mediar consulta con los agricultores, sobre una muestra territorial georreferenciada del territorio español. Los resultados del informe hacen una mejor caracterización de las plantaciones de viñedos. Recoge datos de los principales sistemas de cultivo (de regadío y de secano) así como tipos de riego utilizado, técnicas de mantenimiento del suelo, estados de producción de los viñedos, rendimientos, asociaciones de cultivo y la distribución territorial por Comunidades Autónomas.

El estudio muestra que en los últimos años se ha dado una modernización del cultivo. Existe una tendencia hacia el aumento de cultivos de regadío con sistemas eficientes de aplicación de agua.

La información de la superficie de viñas en España y su distribución territorial, en porcentaje del total nacional se presentan en la Figura 1.3. El Principado de Asturias y la C.A. de Cantabria tienen 6 y 14 ha de viñedos respectivamente, lo cual es un porcentaje muy bajo, por ende no aparecen presentados en el mapa. La superficie utilizada en viñedos para vinificación contabilizó 954.020 hectáreas en 2012, lo que representa el 5,6% del área total de cultivo en España.

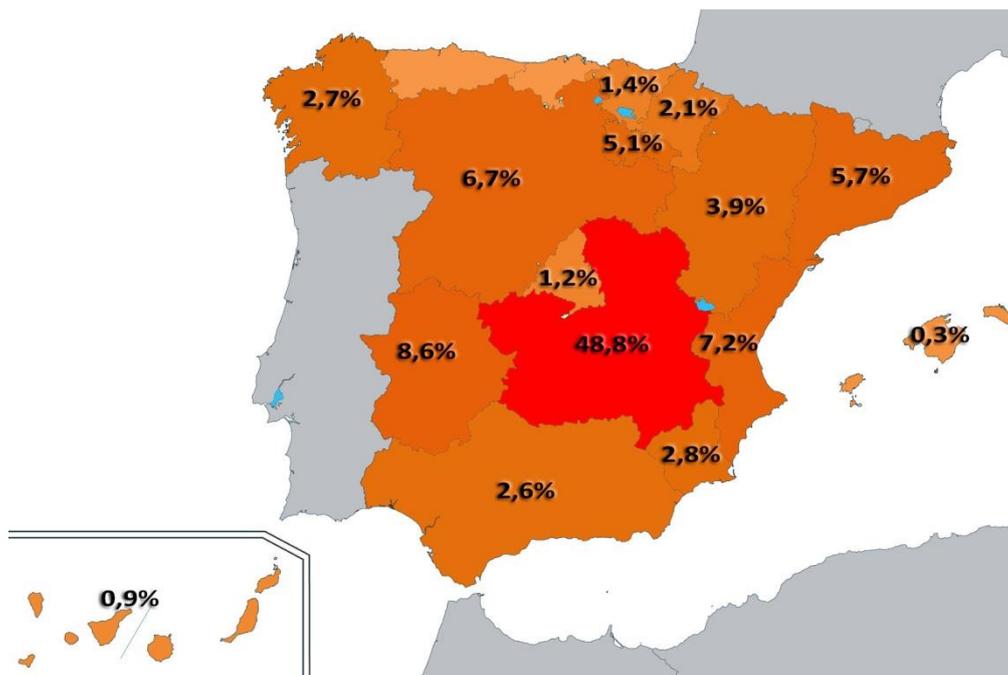


Figura 1.3. Superficie de viñedos en España, (adaptado de ESYRCE 2013)

A pesar de que son grandes las extensiones utilizadas para el cultivo de viñedos, en los últimos años se ha encontrado una tendencia a la disminución de éstos como se puede observar en la Figura 1.4 que abarca desde el año 2005 hasta el 2012. Tomando como base el año 2005, la superficie de viñedos ha disminuido un 15,47%.

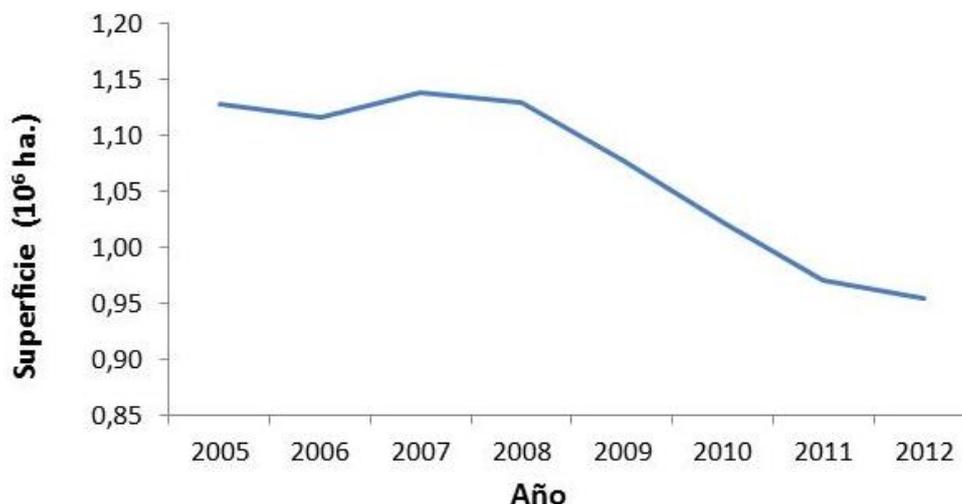


Figura 1.4. Evolución de la superficie de viñedo en España desde 2005 a 2012 (datos de ECYRCE 2013)

1.4.3 El ciclo productivo de la vid

En la industria vitivinícola se busca tanto la calidad de los productos como la maximización de los recursos. Para un volumen alto de producción de vino es siempre conveniente obtener la mayor producción de uvas sin sacrificar calidad y buenas prácticas en su cultivo.

Un factor importante a considerar para obtener una alta producción de uvas es la edad de las cepas. Las cepas viejas dan una uva de alta calidad pero con una baja producción.

A continuación, en la Figura 1.5 se representa el ciclo productivo de las cepas en función de su edad (La Rioja Alta, 1990). En dicho ciclo se pueden diferenciar 4 etapas:

- 1.- Etapa de formación. La productividad es a fines prácticos nula. Esta primera etapa abarca desde el año 0 hasta los 3-4 años de vida de la planta.
- 2.- Etapa de productividad creciente. Abarca desde los 4-5 años hasta aproximadamente el año 35 de edad. Durante este periodo la producción por cepa aumenta aproximadamente desde los 0,2 kg hasta los 2,7 kg de uva.
- 3.- Periodo de depresión de la cepa. La producción de uva desciende hasta niveles de 0,75 kg aproximadamente. El periodo abarca desde el año 35 hasta el 54 de vida.

1. Introducción general

4.- Languidez. La producción de uva decrece lentamente año tras año con niveles por debajo del kilogramo. Esto sucede desde el año 54 en adelante.

Existen también otros factores que pueden condicionar la producción de una cepa como pueden ser: enfermedades reiteradas, podas tendentes a producciones copiosas, sequías, daños mecánicos de laboreo.

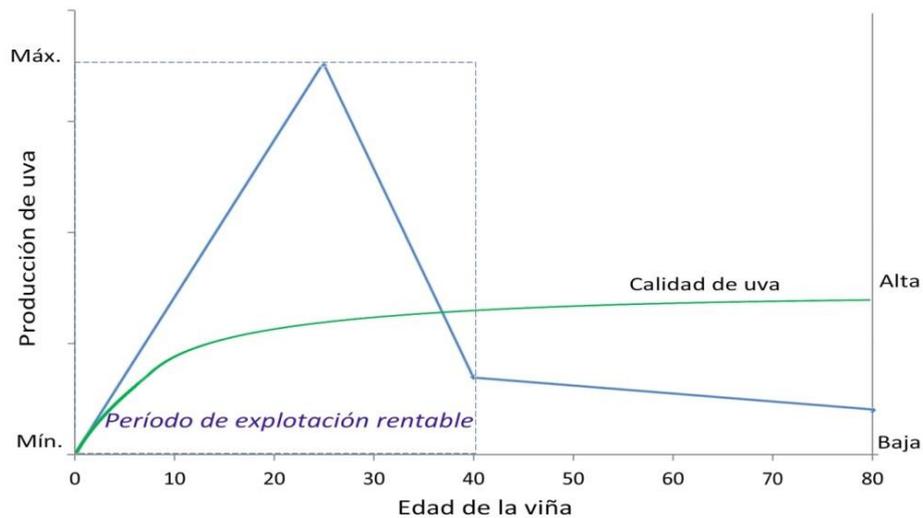


Figura 1.5. Evolución de la producción de uva en función de la edad de la viña (adaptado de 100 años de La Rioja Alta, 1990)

En base a la producción de uva de una cepa, se podría estimar que un viñedo es rentable hasta aproximadamente los 40 años de edad en el mejor de los casos.

Los gastos asociados a la renovación de los viñedos (arranque de cepas viejas y replantación de nuevas) son elevados y hay un periodo en el que no hay producción (etapa 1). Sin embargo, la etapa de formación de la cepa se puede acelerar mediante riego, pero en consecuencia se reduciría la duración de la etapa de productividad de la cepa a unos 30 años (La Rioja Alta, 1990). Por lo que se debe manejar el equilibrio entre productividad-costes-calidad de la uva ya que la mejor calidad de la uva se alcanza a partir del año 20.

1.5 Gestión de residuos en España 2008-2015

La política de residuos a nivel europeo surge como una necesidad para lidiar con los problemas ambientales ocasionados por la inevitable generación de residuos de las sociedades modernas y su gestión.

Tanto una inadecuada gestión, como el abandono de los residuos repercuten en impactos sobre el medio receptor. Los efectos negativos que pueden tener lugar son: la contaminación del suelo, el agua, el aire así como la contribución al cambio climático y la afección de los ecosistemas y a la propia salud humana.

Por el contrario, una buena gestión de los residuos puede promover el ahorro de materias primas, la conservación de los recursos naturales, el clima y contribuir al desarrollo sostenible.

En España la totalidad de las normas comunitarias relacionadas con la gestión y el transporte de residuos se han incorporado a lo largo de los últimos años. Por lo que se han aprobado Planes Nacionales de diferentes grupos de residuos y de suelos contaminados cuyo periodo de vigencia con carácter general ha finalizado. Por lo tanto es necesaria la puesta en marcha de un nuevo plan para los próximos años que indique los objetivos e impulse a las distintas administraciones y agentes económicos involucrados a la consolidación de una gestión consecuente con los principios que rigen la política europea de residuos y que logre cambiar de forma significativa la gestión de los residuos en España.

Este Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) incluye los residuos domésticos y similares, los residuos con legislación específica, los suelos contaminados, además de algunos residuos agrarios e industriales no peligrosos que aunque no disponen de regulación específica, son relevantes por su cuantía y su incidencia sobre el entorno.

Este plan incluye además la Estrategia de Reducción de Vertido de Residuos Biodegradables, que cumpliendo con una obligación legal, contribuye a alargar la vida de los vertederos, a disminuir su impacto sobre el entorno y de forma especial a la reducción de gases de efecto invernadero (GEI).

Los objetivos generales del PNIR se concretan en los siguientes puntos:

- Modificar la tendencia actual del crecimiento de la generación de residuos.
- Erradicar el vertido ilegal.
- Disminuir el vertido y fomentar de forma eficaz: la prevención y la reutilización, el reciclado de la fracción reciclable, así como otras formas de valorización de la fracción de residuos no reciclable.
- Completar las infraestructuras de tratamiento y mejorar el funcionamiento de las instalaciones existentes.
- Obtener estadísticas fiables en materia de infraestructuras, empresas gestoras y producción y gestión de residuos.

1. Introducción general

- Evaluar los instrumentos económicos y en particular los fiscales que se han puesto en práctica para promover cambios en los sistemas de gestión existentes. Identificar la conveniencia de su implantación de forma armonizada en todas las Comunidades Autónomas.
- Consolidación de los programas de I+D+i aplicados a los diferentes aspectos de la gestión de los residuos, incluyendo análisis de la eficiencia de los sistemas de recogida, optimización de los tratamientos y evaluación integrada de los procesos completos de gestión, desde la generación hasta la eliminación.
- Reducir la contribución de los residuos al cambio climático fomentando la aplicación de las medidas de mayor potencial de reducción.

1.5.1 Gestión de los residuos de viñedos en España

En cuanto a la gestión de los residuos de los viñedos, la práctica más común es la quema de dichos residuos. Esta quema no está prohibida, sin embargo hay que seguir los ordenamientos locales de la zona donde se realice.

El Real Decreto 893/2013, de 15 de noviembre, aprueba la Directriz básica de planificación de protección civil de emergencia por incendios forestales. La Norma Básica de Protección Civil, aprobada por el Real Decreto 407/1992, de 24 de abril, dispone en su artículo 6 que el riesgo de emergencias por incendios forestales será objeto de planes especiales en los ámbitos territoriales que lo requieran. Estos planes especiales habrán de ser elaborados de acuerdo con una directriz básica previamente aprobada por el Gobierno.

La directriz básica, establece los requisitos mínimos que deben cumplir los correspondientes planes de emergencia por incendios forestales; en cuanto a fundamentos, estructura, organización y criterios operativos y de respuesta, con la finalidad de prever un diseño o modelo nacional mínimo que haga posible, en su caso, una coordinación y actuación conjunta de los distintos servicios y administraciones implicadas. Así la directriz básica prevé una estructura general de la planificación de protección civil integrada por el plan estatal, los planes de comunidades autónomas, los planes de actuación de ámbito local y los planes de autoprotección ante el riesgo de incendio forestal.

En el apartado 3.3 de dicha directriz básica se establecen los lineamientos para crear el Plan de Comunidad Autónoma. En dicho plan se establecerá la organización y los procedimientos de actuación de los recursos y servicios (de titularidad a la Comunidad Autónoma que corresponda)

para enfrentar los riesgos que puedan generar los incendios forestales dentro del ámbito territorial de la Comunidad Autónoma. Los planes de emergencia por incendios forestales correspondientes a entidades locales incluidas en el ámbito territorial de la Comunidad Autónoma deben incluirse en el plan de la misma.

Los planes de cada localidad y Comunidad Autónoma varían entre sí como consecuencia natural de las condiciones de cada zona geográfica. Se deben definir la vulnerabilidad y zonificar el territorio así como hacer especial mención de las zonas de alto riesgo. Se deben establecer temporadas de peligro. Las temporadas de peligro son estipuladas en periodos del año preestablecidos, por lo general durante los meses de verano. Sin embargo, los periodos de peligro pueden ser modificados de acuerdo a las condiciones específicas de cada año o temporada que puedan aumentar el riesgo de incendio, por ejemplo una prolongada sequía. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, resulta de gran importancia conocer el plan del lugar donde se planteó realizar una quema o trabajos con equipos que puedan provocar incendios forestales.

1.6 Residuos de viñedos de la industria vitivinícola para la producción de biochar

En base al ciclo productivo de las cepas, las estadísticas de superficie de cultivo de viñas y haciendo un enfoque en la industria vitivinícola, se puede deducir que existe una enorme cantidad de residuos de viñedos que se producen cuando las cepas han llegado al final de su ciclo rentable de producción.

A falta de información accesible y detallada acerca de las estadísticas de las edades de las cepas en los viñedos españoles, pero partiendo del dato obtenido del ciclo productivo de las cepas, se puede estimar una superficie equivalente de cepas en edad de ser arrancadas por año.

Considerando el total de superficie de viñedos en España para el año 2012 (954.020 ha.) y dividiéndolo entre los 30 años de explotación rentable, se puede estimar la superficie equivalente de viñedo a ser arrancado por año en España. Dicho valor se encuentra alrededor de las 31.800 hectáreas anuales de viñedos a ser arrancadas.

1.6.1 Parámetros que determinan la cantidad de residuos de cepas de una hectárea cultivada

Existen variantes en la manera de plantar y explotar los viñedos, entre los que un parámetro importante es la distancia entre pies de viñas y anchura de calle, estos dos parámetros conforman el “marco” de plantación. Una separación amplia entre filas (calles) permite el uso de métodos mecánicos para el cultivo, teniendo una menor densidad de cepas por hectárea. A continuación, se presentan en la Tabla 1.1 las densidades de plantación para algunos marcos comúnmente utilizados.

El peso de una cepa al final de su periodo de explotación rentable es el resultado de factores tales como: tipo de suelo donde se plantó, el vigor de la cepa, enfermedades que la atacasen en el pasado y condiciones climatológicas durante su vida, entre otros. Se puede hacer una aproximación de la cantidad de madera en una hectárea de viñedo de entre 15 y 20 toneladas, con una gran inclinación hacia los 15 t/hectárea para sistemas de guía apoyados (espaldera-parral).

Tabla 1.1. Ejemplos de marcos de plantación y densidad de viña

Marco de plantación, anchura de calle x separación entre viñas (m)	Densidad de plantación (cepas/hectárea)
1,8 x 1,8	3.086
1,9 x 1,9	2.770
2,6 x 1,3	2.953

Por lo tanto, considerando la cantidad de hectáreas de cepas viejas que cada año serían arrancadas y la cantidad de madera por hectárea, el potencial de madera utilizable para producir biochar a partir de los residuos del arranque de cepas viejas sería de aproximadamente 477.000 toneladas de madera por año.

La práctica más extendida para la disposición final de toda esta biomasa es la quema abierta, sin beneficio energético o económico alguno. Si el uso de la misma fuera como materia prima en un proceso de pirólisis, el tratamiento del residuo para producir biochar proporcionaría múltiples beneficios. Algunos de estos beneficios serán tratados en el desarrollo del trabajo.

1.7 Bibliografía consultada

- Brickell, C., Joyce, D., Royal Horticultural, S., Seijido, G.M. 1997. *Enciclopedia de la poda*.
- Castellucci, F. 2013. Statistical report on world viticulture. International Organisation of Vine and Wine.
- Comisión Europea (2012), "A European strategy for Key Enabling Technologies – A bridge to growth and jobs", Brussels. 26.6.2012 COM(2012) 341 final.
- ESYRCE. 2013. Encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivo. Análisis de las plantaciones de viñedo en España. 2012.
- Keys, D., (2003). "Now that's what you call a real vintage: professor unearths 8,000-year-old wine". The Independent 28/12/2003. Disponible en: <http://www.independent.co.uk/news/science/now-thats-what-you-call-a-real-vintage-professor-unearths-8000yearold-wine-84179.html> Visitado el 20/05/2013.
- La Rioja Alta, S.A. 1990. 100 años de Rioja Alta. Haro, La Rioja.
- MAGRAMA. 2014. Encuestas de viñedo - Agricultura - Estadísticas agrarias - Estadísticas - Agricultura - magrama.es, Vol. 2014, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.
- Muñoz Gómez, P. 1993. *Apuntes de viticultura práctica*. Editorial Aedos, Brcelona, España.
- Plan Nacional Integrado de Residuos para el período 2008-20153243 Resolución de 20 de enero de 2009, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros por el que se aprueba el Plan Nacional Integrado de Residuos para el período 2008-2015. BOE-A-2009-3243.
- Reglamento (CE) nº 2329/98 del Consejo, de 22 de octubre de 1998, por el que se modifica el Reglamento (CEE) nº 357/79 relativo a las encuestas estadísticas sobre las superficies vitícolas.
- Reglamento (CEE) nº 357/79 del Consejo de 5 de febrero de 1979 relativo a las encuestas estadísticas sobre las superficies vitícolas.
- Reglamento (UE) nº 1337/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de diciembre de 2011 relativo a las estadísticas europeas sobre cultivos permanentes y por el que se derogan el Reglamento (CEE) nº 357/79 del Consejo y la Directiva 2001/109/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

2. Antecedentes

2.1 Pirólisis

2.1.1 Definición de pirólisis

La pirólisis es la descomposición termo-química de una sustancia orgánica por calentamiento en ausencia de oxígeno. El término pirólisis deriva del griego “*pyro*” que significa fuego y “*lisis*” que indica la descomposición en sus partes constituyentes. En la práctica no es posible crear un ambiente completamente libre de oxígeno, por lo que una pequeña oxidación se producirá siempre. Sin embargo, el grado de oxidación de la materia orgánica es bajo en comparación con la que se produce durante el proceso de combustión donde la materia orgánica se oxida prácticamente por completo, y por ello se mantiene una proporción sustancialmente mayor del carbono presente en el material de alimentación que no se emite en forma de CO₂.

El proceso de pirólisis transforma los materiales orgánicos en tres componentes diferentes: gas, líquido y sólido carbonizado (también llamados syngas/gas, bioaceite/bio-oil y char/biochar, respectivamente) en diferentes proporciones, dependiendo tanto de la materia prima como de las condiciones de pirólisis utilizadas (Figura 2.1).



Figura 2.1 Productos de la pirólisis

Los gases que se producen son combustibles, incluyendo metano y otros hidrocarburos ligeros así como diversos gases permanentes. En la fracción gaseosa también existen vapores condensables que pueden ser enfriados y así formar un producto de aceite/alquitrán que generalmente contiene

cantidades variables de agua. Los gases y los líquidos se podrían utilizar como combustible ya sea directamente en una caldera o tras un proceso de limpieza/refinamiento.

2.1.2 Breve historia de la pirólisis

La humanidad ha utilizado los procesos de pirólisis y afines desde hace miles de años. El ejemplo conocido más antiguo es el uso de carbón vegetal (producido como un residuo no intencional de fuegos para cocinar) para realizar dibujos en la cueva de Cro-Magnon hace unos 38.000 años (Antal & Grønli, 2003). En la Edad del Bronce se producía carbonizado de forma intencional para la fundición de metales y actualmente continúa siendo utilizado en la industria metalurgia (Izquierdo et al., 2014). Así como en la producción de silicio para la gran variedad de dispositivos electrónicos que son tan comunes en la vida diaria.

El biochar se ha utilizado también en agricultura durante miles de años. La fértil *terra preta* descubierta en los suelos de la región amazónica, resultado de la incorporación de carbonizados tipo biochar en suelos, ha mantenido una alta fertilidad entre unos 2.000 y 2.500 años (respecto a los suelos de alrededor sin material carbonizado), lo que se ha relacionado con la estabilidad de carbono en el suelo (Lehmann & Joseph, 2009). Esta característica de la *terra preta*, junto con la búsqueda de técnicas de secuestro de carbono para la mitigación del cambio climático, han causado el reciente interés en el biochar producido mediante pirólisis.

Antes del desarrollo de la industria petroquímica, la pirólisis o "destilación de la madera", fue fuente de muchos compuestos orgánicos valiosos para usos industriales y medicinales, algunos de alto valor añadido, tales como aromatizantes y que todavía hoy se producen mediante la pirólisis de la madera (Bridgwater & Peacocke, 2000). Los procesos de pirólisis y gasificación se han utilizado para la extracción de productos líquidos y gaseosos a partir de carbón desde la época victoriana. A finales del siglo XIX y principios del XX se evolucionó hacia procesos a escala industrial de modo discontinuo (Riechert, hornos VMR) o bien en continuo (Lambiotte). Estos procesos permiten la recuperación de los productos líquidos y la recirculación de los gases para suministrar el calor necesario al proceso, ya sea interna o externamente (Antal & Grønli, 2003); incluso, se utilizaron en la obtención de productos orgánicos, en particular ácido acético y metanol, antes de la amplia disponibilidad de productos petroquímicos.

El desarrollo de la pirólisis rápida se favoreció después de la crisis del petróleo de la década de 1970 como una forma de producir combustibles líquidos a partir de un recurso renovable, principalmente madera. Este proceso se diseñó para obtener un alto rendimiento de bioaceite.

Existen varios procesos establecidos a nivel comercial, tales como el proceso Ensyn Corporation o el Dynamotive Biotherm.

2.2 Tipos generales de pirólisis

En la producción de biochar se utilizan en la actualidad dos sistemas de pirólisis: pirólisis rápida y pirólisis lenta. Ambos originan biochar, gas y bioaceite, siendo las cantidades relativas y las características de cada uno de los co-productos controladas por las condiciones de operación (Roberts et al., 2009). Los sistemas de gasificación también se emplean en la producción de biochar pero éste se obtiene en menor proporción que en el proceso pirólisis bien sea rápida o lenta.

2.2.1 Pirólisis rápida

La pirólisis rápida se caracteriza por velocidades de calentamiento elevadas y bajos tiempos de residencia del vapor en la zona de reacción. El material a alimentar debe presentar un tamaño de partícula pequeño y homogéneo, además, el diseño del reactor ha de permitir una rápida evacuación de los vapores de la zona de sólidos calientes. Existen diferentes configuraciones de reactor que permiten conseguir esto: lechos fluidizados, agitados o lechos móviles y sistemas de pirólisis al vacío. Generalmente se alcanzan temperaturas alrededor de los 500 °C (temperatura moderada en términos de pirólisis).

2.2.2 Pirólisis lenta

En la pirólisis lenta se puede diferenciar entre los procesos tradicionales de fabricación de carbón vegetal y otros procesos más modernos. Se caracteriza por la utilización de bajas velocidades de calentamiento, y tiempos de residencia más largos tanto para el sólido como para el vapor. La temperatura suele ser inferior a la alcanzada en procesos de pirólisis rápida, normalmente 400°C. El producto de interés es el residuo carbonoso, siempre acompañado por las fracciones líquida y gaseosa.

2.2.3 Variantes de la pirólisis

La temperatura y la velocidad de calentamiento se pueden modificar con el fin de obtener diferentes cantidades y propiedades de los subproductos del proceso de pirólisis: gas, biochar y

2. Antecedentes

bioaceite. Es importante señalar que para maximizar los rendimientos de producción de biochar siempre es a expensas de la producción de bioaceite y de gas.

Por ejemplo, la pirólisis rápida resulta de particular interés ya que los líquidos pueden ser almacenados y transportados con mayor facilidad y a menor costo que las formas de biomasa sólida o gaseosa. Sin embargo, en relación con el uso del biochar como modificador del suelo y para mitigar el cambio climático es evidente que la pirólisis lenta sería preferible, ya que maximiza el rendimiento de producción de biochar.

La Tabla 2.1 muestra que las diferentes condiciones de pirólisis conducen a diferentes proporciones de cada producto final (biochar, bioaceite y gas). Esto significa que las condiciones específicas del proceso de pirólisis se pueden adaptar para obtener el resultado deseado.

Tabla 2.1. Tipos de pirólisis y rendimientos típicos de productos. Adaptado de Bridgwater (2007)

	Condiciones	Líquido (%)	Sólido (%)	Gas (%)
Lenta	Temperatura moderada 400°C. Baja velocidad de calentamiento. Tiempos de residencia del gas largos: 5-30 minutos	30	35	35
Moderada	Temperatura moderada 500°C. Velocidad de calentamiento media. Tiempos de residencia del gas: 10-20s	50	20	30
Rápida	Temperatura moderada 500°C. Alta velocidad de calentamiento. Tiempos de residencia del gas cortos: 1s.	75	12	13
Gasificación	Temperatura alta >750°C. Tiempo de residencia del gas: 10-20s	5	10	85

2.3 Definición de biochar

El biochar se define como un material carbonizado obtenido a partir de biomasa con alto contenido de carbono que se ha pirolizado en un entorno de oxígeno nulo o muy bajo y mediante procesos sostenibles. La producción de biochar resulta similar a la producción de carbón vegetal que es un proceso conocido desde la antigüedad. La principal diferencia entre el carbón vegetal y el biochar es la finalidad de su producción. Si el carbonizado se aplica al suelo ya sea para mejorar propiedades del mismo, almacenar carbono y/o retener agua, dicho carbonizado recibe el nombre de biochar. Productos de similares características pero para aplicaciones energéticas, procesos de filtrado o como reductores en la industria metalúrgica *no* son definidos como biochar (Lehmann & Joseph, 2009), a este tipo de carbonizado se les llamará simplemente “char”. Debido a sus

propiedades inherentes, existe un consenso científico sobre su aplicación al suelo orientado al secuestro de carbono, a la vez que mejora las funciones de éste, evitando efectos perjudiciales a corto y largo plazo para el medio ambiente en general. La Tabla 2.2 muestra un listado de autores que han estudiado distintos beneficios del biochar.

Tabla 2.2. Lista de algunos beneficios del biochar observados y autores que los han estudiado

Beneficio observado	Autores que lo afirman
Mejora de la fertilidad de algunos suelos	Verheijen et al., (2010)
	Jeffery et al., (2011)
	Kookana et al., (2011)
	Biederman & Harpole, (2013)
Aumento de pH de suelos ácidos	Jeffery et al., (2011)
Aumento de disponibilidad de nutrientes para plantas	Major et al., (2010)
Incremento de la retención de agua	Busscher et al., (2010)
	Liu et al., (2012)

Las formas de carbono presentes en el biochar son altamente recalcitrantes en los suelos, con tiempos de residencia del carbonizado en el intervalo de cientos y hasta miles de años, es decir, aproximadamente entre 10 y 1.000 veces superior que los tiempos de residencia de otros tipos de materia orgánica en suelo (Figura 2.2).

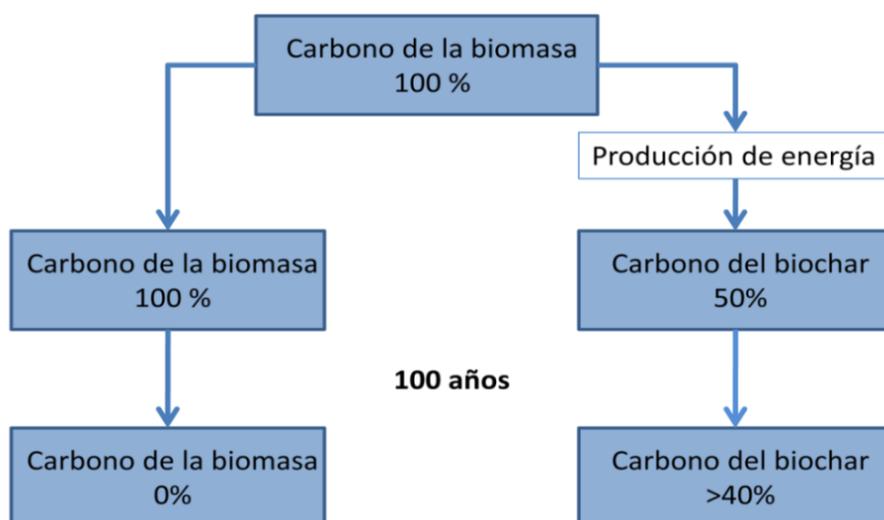


Figura 2.2. Comparativa del tiempo de residencia del carbono de la biomasa y del biochar en suelo. Adaptado de: Lehmann et al., (2006)

Por lo tanto, la adición de biochar al suelo puede considerarse como un potencial sumidero de carbono. Es importante tener en cuenta que existe una escasez de datos relativos al biochar

producido a partir de otras materias primas diferentes a la madera y biomasa residual. Es sumamente importante realizar evaluaciones sobre la estabilidad del biochar en el medio, sus efectos sobre los procesos y funciones en el suelo, debido al creciente interés que ha despertado su posible uso en la mitigación del cambio climático, y la irreversibilidad que supone la aplicación del biochar al suelo.

Las condiciones del proceso de pirólisis y las características de la alimentación a tratar determinan en gran medida las propiedades físico-químicas (composición, distribución de tamaño de partícula y porosidad) del biochar resultante, que a su vez, determinan la idoneidad para una aplicación dada, definiendo su comportamiento, transporte y destino en el medio ambiente.

2.3.1 El concepto de biochar-bioenergía

La demanda energética de la sociedad moderna es cada vez mayor. Hoy en día, gran parte de esta demanda se satisface mediante combustibles fósiles: gas, petróleo y carbón, recursos energéticos no renovables que eventualmente se agotarán. La primera visión de la crisis energética por venir es la constante subida de precios de la gasolina y del gasoil.

Hay numerosas pruebas que demuestran que la Tierra está aumentando su temperatura media debido a las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero, con consecuencias climáticas como la desertificación, el aumento del nivel del mar, y un incremento en el número de huracanes, todo esto son impactos catastróficos para el planeta (Smithson, 2002).

Se requieren formas alternativas de generar energía para disminuir la dependencia de combustibles fósiles y evitar o reducir las emisiones de CO₂. Las energías eólica, solar, hidroeléctrica, geotérmica, y la bioenergía contribuyen a alcanzar estas metas (Turner, 1999). Sin embargo, ninguna de estas tecnologías será capaz de revertir el cambio climático.

El empleo de energías que durante su producción no solo eviten emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), sino que además retiren CO₂ atmosférico deben ser consideradas de vital relevancia en la mitigación del cambio climático. El uso de la pirólisis en combinación con la aplicación al suelo de un residuo carbonoso, el secuestro de carbono, y las energías renovables, no se encuentran en el mismo nivel (Turner, 1999), pero puede convertirse en una estrategia conjunta.

La pirólisis es una de las tecnologías disponibles para producir energía a partir de biomasa. Lo que distingue a la pirólisis de otras formas alternativas de conversión de la biomasa en energía es que se obtiene un subproducto sólido rico en carbono, el biochar.

En el mejor de los casos, las estrategias comunes en energías renovables sólo pueden compensar las emisiones de CO₂ de combustibles fósiles. El uso de la pirólisis lenta para producir biochar supone un enfoque prometedor para conseguir una reducción del CO₂ en la atmósfera, obteniéndose a su vez una producción de energía.

2.3.2 Beneficios medioambientales. Combatiendo el cambio climático

La producción de biochar mediante pirólisis se presenta como una posible alternativa tecnológica para obtener un balance de carbono negativo. El calentamiento en ausencia de oxígeno, realizado en el proceso de pirólisis, transforma la materia orgánica en un sólido rico en carbono (biochar) y en productos volátiles. El biochar, producido a partir de residuos biomásicos, se incorpora al suelo proporcionando un sistema de almacenamiento de carbono estable durante largos períodos de tiempo (Izquierdo et al., 2014). De este modo podría eliminarse CO₂ de la atmósfera; ya que en primer lugar el CO₂ se asimila durante el crecimiento de las plantas y posteriormente el carbono estable del biochar permanecería almacenado en el suelo, evitando su retorno a la atmósfera. Además, los co-productos del proceso de pirólisis (gas y aceites/bioaceites) se consideran combustibles renovables que podrían sustituir a los combustibles fósiles en la producción de electricidad u otros usos (Figura 2.3).

Existen dos premisas para que el uso de biochar sea realmente una herramienta para almacenar carbono. En primer lugar, se deben hacer crecer plantas a la misma velocidad que se esté produciendo biochar pues la única forma de convertir CO₂ atmosférico en carbono orgánico es mediante la fotosíntesis. Y en segundo lugar, el biochar obtenido debe ser verdaderamente más estable que la biomasa a partir de la que se ha producido (Lehmann & Joseph, 2009).

Mediante el uso de pirólisis para tratar residuos que de otra forma serían destinados a vertederos (podas de árboles y residuos de jardinería) se evita la emisión a la atmósfera de metano (CH₄) y de óxido de nitrógeno (N₂O), compuestos producidos en la descomposición biológica de los residuos. El CH₄ y el N₂O son gases de efecto invernadero (GEIs), con un potencial de calentamiento global de 25 y 298 veces al del CO₂ con lo que aunque se logre evitar emisiones de pequeñas cantidades, tiene un efecto significativo en la lucha contra el cambio climático (Forster et al., 2007).

2.3.3 Contexto histórico del uso del biochar

Recientemente el interés en el biochar se ha multiplicado, después de que se descubriera que sustancias parecidas al biochar son las causantes de la alta fertilidad de los suelos del Amazonas llamados Terra Preta de Indio que contienen elevadas cantidades de carbono orgánico (Lehmann et al., 2003a). Se cree que son el resultado de prácticas de manejo de suelo de las poblaciones precolombinas.

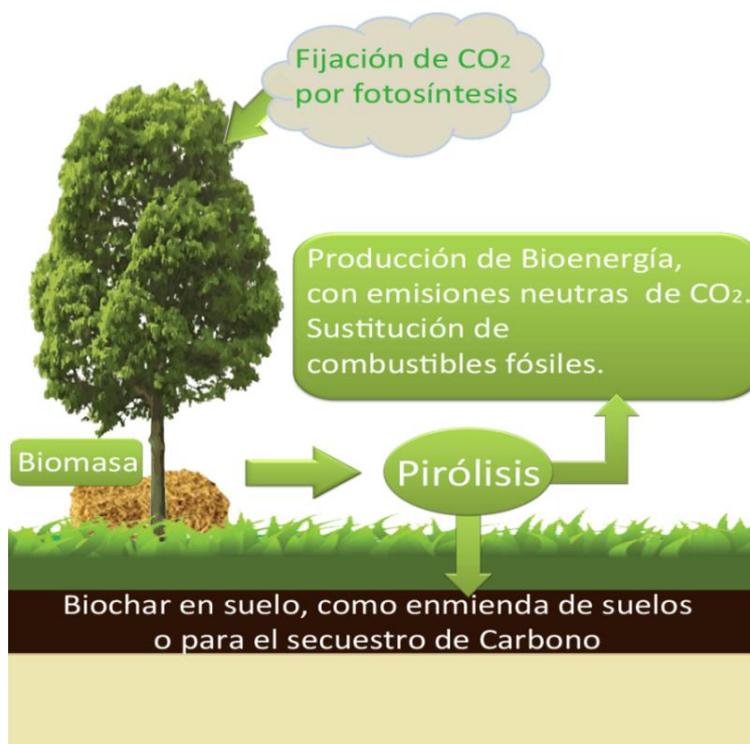


Figura 2.3. Representación del uso de la pirólisis de biomasa para generar energía y fijar carbono en el suelo

Estos suelos se identifican por el color negro y contienen altos niveles de materia orgánica y nutrientes tales como nitrógeno, fósforo, potasio y calcio. Se han encontrado concentraciones de 150 g C/kg de suelo frente a 20-30 g C/kg de suelo en suelos colindantes (Glaser et al., 2001). Se cree que el origen del carbono presente en Terra Preta son restos de combustiones incompletas de materiales biomásicos agregados deliberadamente al suelo. Existe cierta similitud entre las partículas encontradas en estos suelos con el biochar.

No solamente se han encontrado suelos de estas características en Brasil, sino también en Ecuador y Perú y en zonas de la sabana surafricana (Lehmann et al., 2003b).

El haber encontrado estos depósitos después de tantos años (era pre-colonial a nuestros días), hace pensar que esta técnica puede ser un método de almacenamiento de carbono estable.

2.3.4 Biomasa para la producción de biochar

Tanto la biomasa residual como los residuos orgánicos se consideran materias primas adecuadas para el proceso de pirólisis siendo posible producir biochar, gas de síntesis y bioaceite (Kwapinski et al., 2010).

Sin embargo, debido al gran efecto de la alimentación sobre las propiedades físico-químicas del carbón (tamaños de partícula, composición, porosidad, pH, aromaticidad) se debe realizar una cuidadosa elección de la materia prima que resulte más adecuada para el uso final previsto para el biochar.

2.3.4.1 Biomasa lignocelulósica

Los principales componentes de la biomasa lignocelulósica (madera, cultivos y rastrojos de cultivos bioenergéticos) son: celulosa, hemicelulosa y lignina.

Sin embargo, las cantidades relativas de estos componentes puede variar considerablemente entre las diferentes especies, así como para una misma especie, debido a variaciones en el tipo de suelo, el momento de la cosecha y las condiciones climáticas (Brown, 2009).

Debido a las diferencias estructurales, cada componente de la biomasa se descompone en intervalos de temperatura diferentes. La celulosa es más resistente a la descomposición térmica que la hemicelulosa, mientras que la lignina es más difícil de descomponer que la celulosa y la hemicelulosa (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Componentes de la biomasa lignocelulósica y sus rangos de descomposición térmica

Componente	Temperatura de descomposición (°C)
Agua	>120
Hemicelulosa	200-260
Celulosa	240-350
Lignina	280-500

Por lo tanto los rendimientos en la producción de biochar son mayores con proporciones crecientes de lignina. Como tal, los materiales más adecuados para maximizar los rendimientos de producción de biochar son los de tipo leñoso, que presentan un alto contenido de lignina, tales como cáscaras de nuez, residuos de aserraderos y residuos forestales (Demirbas, 2004).

2. Antecedentes

De acuerdo con el estudio termogravimétrico de Pasangulapati y col., (2012) en el que se realizó la pirólisis para cada uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica, se encontró que, la celulosa y la hemicelulosa perdieron aproximadamente el 90% y 70% en peso en rangos de temperatura estrechos, de 250-360°C y 200-280°C, respectivamente. Mientras que la lignina tuvo una pérdida de peso total de tan sólo el 60% en un rango de temperatura de 280-500°C (Pasangulapati et al., 2012). Los datos de este estudio son cercanos a los valores presentados en la tabla anterior (Tabla 2.3), la variación de equipos y procedimientos pueden dar cabida a la variación de datos entre diferentes estudios.

Cuando se considera el empleo de una materia prima para la producción de biochar, se debe tener en cuenta la disponibilidad de biomasa y su contenido en humedad para asegurar el funcionamiento de la planta procesadora de forma continua con los mínimos requerimientos energéticos.

No todos los residuos agrícolas resultan adecuados para la producción de biochar destinado a la aplicación en agricultura (Lehmann et al., 2006). En función de las condiciones de operación y el tipo de materia prima utilizada, el biochar obtenido puede resultar ineficaz en la retención de nutrientes y susceptible a la degradación microbiana (McHenry, 2009).

También se debe tener en cuenta el contenido en materia mineral de la biomasa a utilizar en la producción de biochar. La impregnación de la biomasa leñosa con sodio, potasio y calcio incrementa los rendimientos en biochar hasta un 15 por ciento (Nik-Azar et al., 1997). Sin embargo desde la perspectiva de la productividad agrícola, la posible adición de minerales a las materias primas con el fin de aumentar el rendimiento en biochar debe ser sopesado frente al efecto de los minerales en la estructura y fertilidad del suelo, el crecimiento de las plantas, así como el costo del suministro de estos nutrientes a través de otros medios.

2.3.5 Propiedades físico-químicas del biochar

2.3.5.1 Estructura del biochar

La composición del biochar es muy heterogénea, ya que contiene tanto componentes estables como inestables (Sohi et al., 2009). Un análisis básico para conocer las características del biochar es un análisis inmediato, en el cual se evalúan los siguientes parámetros: carbono fijo, materia volátil, sustancias minerales (cenizas) y agua (humedad). La Tabla 2.4 resume la proporción en la

que éstos se presentan en biochar obtenido a partir de una amplia variedad de materiales y condiciones de pirólisis (Antal & Grønli, 2003; Brown, 2009).

Tabla 2.4. Rangos de valores típicos del análisis inmediato del biochar

Componente	Masa (%)
Carbono fijo	50-90
Volátiles	0-40
Humedad	1-15
Cenizas	0.5-5

La degradación térmica de la celulosa entre los 250 y 350°C origina una pérdida de masa considerable en forma de volátiles, dejando una matriz rígida de C amorfo. A medida que aumenta la temperatura de pirólisis, se incrementa la proporción de carbono aromático presente en el biochar, debido al aumento relativo en la pérdida de materia volátil (inicialmente agua, seguido por hidrocarburos, vapores alquitranados, H₂, CO y CO₂), y la conversión de alquilos (Baldock & Smernik, 2002; Demirbas, 2004). En torno a 330°C, las hojas de grafeno poliaromático comienzan a crecer lateralmente, a expensas de la fase de carbono amorfo. La formación de grafito a las temperaturas utilizadas comúnmente para la producción de biochar es poco relevante (Lehmann & Joseph, 2009). Por encima de los 600°C la carbonización se convierte en el proceso dominante caracterizado por la eliminación de la mayoría de los átomos no carbonados restantes y el consiguiente aumento relativo del contenido de C, que puede alcanzar hasta el 90% (en peso) en biochars producidos a partir de materias primas leñosas (Antal & Grønli, 2003).

Es comúnmente aceptado que cada partícula de carbón vegetal se compone principalmente de dos fracciones estructurales:

- El apilamiento de hojas de grafeno cristalinas
- La fracción amorfa de estructuras aromáticas ordenadas al azar.

El H, O, N, P y S se encuentran incorporados predominantemente dentro de anillos aromáticos como heteroátomos. La presencia de heteroátomos se considera una contribución importante a la química de superficies muy heterogénea y a la reactividad del biochar.

2.3.5.2 Carbono total y Nitrógeno

El contenido de carbono total en el biochar se encuentra entre 172 y 905 g./kg, a pesar de ello, la media se encuentra por debajo de los 550 g./kg para una amplia variedad de materiales de

2. Antecedentes

acuerdo con Chan y Xu (2009). El contenido de N total varía entre 1,7 y 78,2 g./kg, dependiendo de la materia prima (Chan & Xu, 2009). A pesar de parecer alto, el contenido de N total presente en el biochar puede no ser necesariamente beneficioso para los cultivos, ya que el N se encuentra principalmente en una forma no disponible (N mineral <2 mg./kg) (Chan & Xu, 2009). Mediante resonancia magnética nuclear (RMN) se ha demostrado que las estructuras aromáticas y heterocíclicas que contienen nitrógeno presentes en el biochar se producen como resultado del calentamiento de la biomasa, con la conversión de estructuras lábiles en formas más recalcitrantes (Almendros et al., 2003). La relación C:N (carbono a nitrógeno) en el biochar se encuentra entre 7 y 400 (Chan & Xu, 2009). La relación C:N se ha utilizado como indicador de la capacidad de los sustratos orgánicos para liberar N inorgánico cuando se incorpora en los suelos. Según (Sullivan & Miller, 2001), las relaciones C:N altas en el biochar causarían una inmovilización de N y por tanto una deficiencia de N en las plantas. El límite que ellos han fijado para la relación C:N para evitar la inmovilización de N, en el caso de compost, se encuentra entre 25 y 30. Este límite parece que no se cumple del todo en el biochar. Ya que la mayor parte del biochar está formado por carbono altamente recalcitrante a la acción biológica y no es fácilmente mineralizable por lo que la inmovilización del N por una alta relación C:N en el biochar es despreciable (Chan & Xu, 2009).

2.3.5.3 Contenido de Fósforo (P) y Potasio (K)

El contenido de P total y K total presentes en el biochar se encuentran en un amplio rango de acuerdo a las materias primas utilizadas (Chan & Xu, 2009). Curiosamente, los rangos de N, P y K totales que se presentan en el biochar son más amplios que los que aparecen recogidos en la literatura para los fertilizantes orgánicos típicos. La mayoría de los minerales presentes dentro de la fracción de cenizas del biochar se cree que se dan debido a asociaciones discretas independientes de la matriz de carbono, con la excepción del K y el Ca (Amonette & Joseph, 2009). Normalmente, cada asociación mineral comprende más de un tipo de mineral. Según señalan (Joseph et al., 2010) el conocimiento actual sobre los elevados contenidos de ceniza en el biochar es limitado, debido a la falta de disponibilidad de datos sobre su efecto a largo plazo en las propiedades del suelo.

2.3.5.4 Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula en el biochar se ve influenciado principalmente por la naturaleza de la biomasa alimentada y las condiciones de pirólisis (Cetin et al., 2004).

La contracción y el desgaste que sufre el material orgánico durante el procesamiento, origina una variedad de tamaños de partícula en el producto final. La intensidad de estos procesos depende de la tecnología de pirólisis (Cetin et al., 2004).

La distribución de tamaño de partícula presente en el biochar también influye en la determinación de la idoneidad del producto para una aplicación específica, así como en la elección del método de aplicación más adecuado. También están determinadas en gran medida por la distribución del tamaño de partícula cuestiones de seguridad y salud en relación a la manipulación, almacenamiento y transporte de biochar.

2.3.5.5 Biochar en polvo

El término "polvo" hace referencia a la fracción fina y ultra fina del biochar, que comprende diversos compuestos orgánicos e inorgánicos de diferente tamaño de partícula en el rango de tamaños micro y nano metros (10^{-6} y 10^{-9} m respectivamente) (Cornelissen et al., 2005; Harris & Tsang, 1997). Harris y Tsang (1997) investigaron la fracción de tamaños micro y nano en biochars, aunque de momento, este tema sigue siendo poco conocido. La propia biomasa alimentada y las condiciones del proceso de pirólisis son probablemente los factores de principal influencia en las propiedades del polvo de biochar (Downie et al., 2009), incluyendo el tipo y tamaño de sus partículas, así como la proporción de las micro y nano partículas.

2.4 Bibliografía consultada

- Almendros, G., Knicker, H., González-Vila, F.J. 2003. Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state ^{13}C - and ^{15}N -NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry*, **34**(11), 1559-1568.
- Amonette, J.E., Joseph, S. 2009. Characteristics of biochar: Micro-chemical properties. in: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, (Eds.) J. Lehmann, S. Joseph, Earthscan. UK and USA.
- Antal, M.J., Grønli, M. 2003. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**(8), 1619-1640.
- Baldock, J.A., Smernik, R.J. 2002. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry*, **33**(9), 1093-1109.
- Bridgwater, A.V. 2007. IEA bioenergy 27th update: biomass pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*(31), VII-XVIII.
- Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**(1), 1-73.
- Brown, R. 2009. Biochar production technology. in: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, (Eds.) J. Lehmann, S. Joseph, Earthscan. United Kingdom and USA, pp. 124-46.
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F. 2004. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, **83**(16), 2139-2150.
- Chan, K.Y., Xu, Z. 2009. Biochar: nutrient properties and their enhancement. in: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, (Eds.) J. Lehmann, S. Joseph, Earthscan. UK and USA, pp. 67-84.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., van Noort, P.C.M. 2005. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science & Technology*, **39**(18), 6881-6895.
- Demirbas, A. 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**(2), 243-248.
- Downie, A., Crosky, A., Munroe, P. 2009. Physical Properties of Biochar. in: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, (Eds.) J. Lehmann, S. Joseph, Earthscan. UK and USA.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C., Lowe, G.M., J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, Schulz, M., Dorland, R.V. 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W. 2001. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, **88**(1), 37-41.

- Harris, P.J.F., Tsang, S.C. 1997. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons. *Philosophical Magazine A*, **76**(3), 667-677.
- IEA. 2007. *World Energy Outlook 2007*. International Energy Agency.
- Izquierdo, C.G., Rosas, J.G., Sánchez, M.E., Valero, J.A.P., Fernández, M.T.H. 2014. Izquierdo, C.G. (Coord.), *Enmiendas orgánicas de nueva generación: Biochar y otras biomoléculas* (Vol. 8), *De Residuo a Recurso, El camino hacia la Sostenibilidad*. Red Española de Compostaje, Madrid, España.
- Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C., Hook, J., van Zwieten, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B.P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R.J., Amonette, J.E. 2010. An investigation into the reactions of biochar in soil. *Aust. J. Soil Res*, **48**, 501-515.
- Kwapinski, W., Byrne, C.M.P., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J.J., Novotny, E.H., Hayes, M.H.B. 2010. Biochar from Biomass and Waste. *Waste and Biomass Valorization*, **1**(2), 177-189.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M. 2006. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, **11**(2), 395-419.
- Lehmann, J., Joseph, S. 2009. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, UK and USA 2009.
- Lehmann, J., Kern, D.C., Glaser, B., Woods, W.I. 2003a. *Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Lehmann, J., Pereira da Silva, J., Jr., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., Glaser, B. 2003b. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, **249**(2), 343-357.
- McHenry, M.P. 2009. Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **129**(1-3), 1-7.
- Nik-Azar, M., Hajaligol, M.R., Sohrabi, M., Dabir, B. 1997. Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood. *Fuel Processing Technology*, **51**(1-2), 7-17.
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K.D., Kumar, A., Wilkins, M.R., Jones, C.L., Huhnke, R.L. 2012. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*, **114**(0), 663-669.
- Roberts, K.G., Gloy, B.A., Joseph, S., Scott, N.R., Lehmann, J. 2009. Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. *Environmental Science & Technology*, **44**(2), 827-833.
- Smithson, P.A. 2002. IPCC, 2001: climate change 2001: the scientific basis. Contribution of Working Group 1 to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C. A. Johnson (eds). Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, USA, 2001. No. of pages: 881. *International Journal of Climatology*, **22**(9), 1144-1144.
- Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., Bol, R. 2009. Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. SCIRO.

2. Antecedentes

Sullivan, D.M., Miller, R.O. 2001. Chapter 4. Compost Quality Attributes, Measurements, and Variability. in: *Compost Utilization In Horticultural Cropping Systems*, (Eds.) P.J. Stoffella, B.A. Kahn, CRC Press.

Turner, J.A. 1999. A Realizable Renewable Energy Future. *Science*, **285**(5428), 687-689.

3. Objetivos y metodología general

3.1 Objetivos del trabajo

El objetivo general de este trabajo es realizar un estudio sobre la utilización de residuos de la industria vitivinícola a los que en la actualidad no se les da aprovechamiento alguno. Estos residuos son cepas viejas y/o enfermas que son arrancadas de los viñedos cuando no proporcionan el nivel de producción de uva esperado.

Se estudiará la viabilidad para producir biochar, a partir de estos residuos, de forma práctica, controlada y sostenible. Así como el establecimiento de las bases para el diseño y construcción de un reactor de pirólisis térmicamente autosostenible a escala demostración, y su posible escaldo a nivel industrial.

3.2 Objetivos específicos

- Estudiar el proceso de pirólisis de la madera de cepas arrancadas, a escala termogravimétrica, para determinar las condiciones de operación en el reactor a escala piloto (tiempo de retención - temperatura máxima del proceso) y sus parámetros cinéticos.
- Caracterizar las fracciones obtenidas en la pirólisis de madera de cepas en el reactor a escala piloto.
- Llevar a cabo los balances de materia y energía para el diseño y construcción de un reactor de pirólisis térmicamente autosostenible de demostración.
- Realizar la caracterización del carbonizado como biochar (fertilizante/enmienda orgánica).
- Realizar el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) de la producción de biochar a partir de las cepas arrancadas y su aplicación al suelo, evaluando el potencial de captura de carbono y la disminución de la huella de carbono en la producción de vino al incorporar la pirólisis como tratamiento del residuo del arranque de las cepas en los viñedos.

3.3 Materiales

Como ya se ha expresado anteriormente, el material utilizado fueron los residuos producidos por el arranque de cepas en viñedos, actualmente los residuos se eliminan mediante quema abierta. En el presente trabajo, se evaluó una disposición final alternativa a dicho residuo, la producción de biochar y su uso como enmienda para el suelo y sumidero de carbono. Una de las directrices

establecidas fue hacer uso del residuo sin tener que someterlo a demasiados pretratamientos para no incrementar los costes energético-económicos del proceso global.

3.4 Metodología General

Para cumplimentar el objetivo general y los objetivos específicos expuestos anteriormente, se realizarán ensayos en dos escalas: laboratorio (termobalanza), y planta piloto. Se caracterizarán los productos obtenidos y se desarrollarán balances de materia y energía considerando los rendimientos de los productos. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la metodología general seguida en el presente trabajo y en ella se puede observar la interdependencia de la información generada en cada parte del proceso.

En este apartado se presenta de forma resumida la metodología global ya que cada uno de los capítulos está estructurado en cinco secciones: *“Introducción”*, *“Materiales y Métodos”*, *“Resultados y Discusión”*, *“Conclusiones”* y *“Bibliografía”* y en cada uno de ellos se detallará en profundidad la metodología seguida.

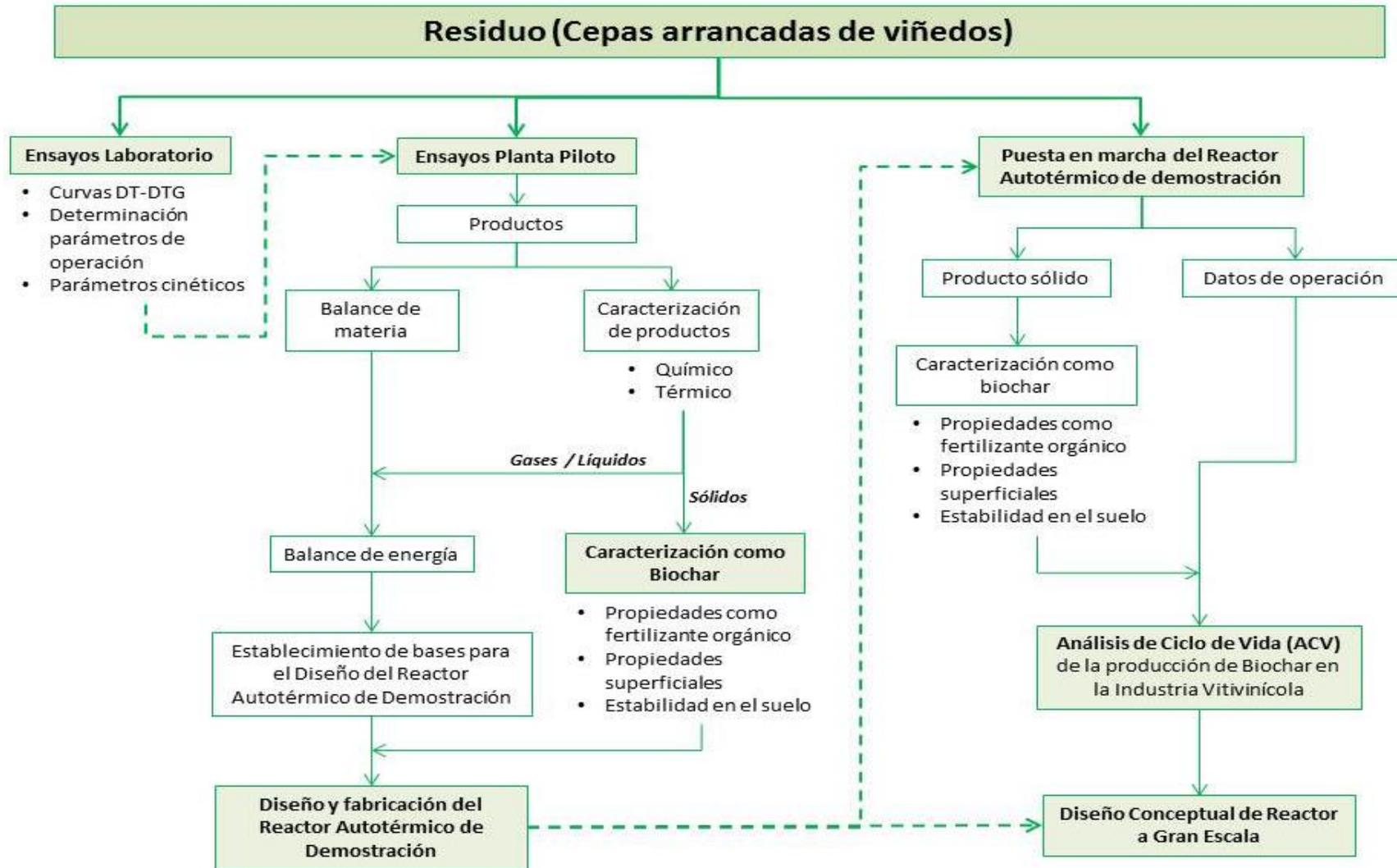


Figura 3.1. Esquema de la metodología general de trabajo

3.4.1 Ensayos en Laboratorio

Se realizaron una serie de ensayos en un equipo termogravimétrico sometiendo la muestra a diferentes velocidades de calentamiento, y así evaluar su efecto sobre el proceso de degradación térmica en atmósfera inerte. De dichos ensayos se obtendrán datos que será útiles para la:

- Interpretación de las curvas de pérdida de masa-temperatura (TG) y las de velocidad de pérdida de masa-temperatura (DTG).
- Determinación de los grados de conversión de la materia en función de la velocidad de calentamiento para determinar la temperatura final del proceso y la velocidad de calentamiento más apropiada.
- Determinación de los parámetros cinéticos del proceso de pirólisis del material estudiado.

3.4.2 Ensayos en planta piloto

En esta fase del trabajo, se utiliza el reactor de pirólisis a escala planta piloto del Instituto de Recursos Naturales de la Universidad de León, que tiene una capacidad de tratamiento de hasta 15 kg/h de material crudo.

Durante los ensayos se procede a:

- Recoger muestras representativas de los productos de pirólisis: gases, líquidos y sólidos.
- Determinar la distribución de productos para realizar el balance de materia.

3.4.3 Análisis del residuo a tratar y de los productos de pirólisis

Además de la determinación de la distribución de los productos de la pirólisis, se efectúa una caracterización física y química del material a tratar y de los productos obtenidos de la pirólisis del mismo. Los resultados del análisis químico de los productos permite el desarrollo del balance de energía.

3.4.3.1 Análisis de sólidos

Tanto el material a tratar como el producto sólido obtenido mediante la pirólisis del primero, se caracterizan a través de métodos normalizados para:

- Análisis inmediato

- Análisis elemental
- Determinación del poder calorífico

En el caso del carbonizado obtenido de la pirólisis de las cepas, se lleva a cabo una serie de análisis para su evaluación como biochar:

- Metales pesados
- Determinación del área superficial y distribución de tamaños de poros
- Estabilidad del carbono contenido en el carbonizado

3.4.3.2 Análisis de fracción líquida

La caracterización de la fracción líquida, se lleva a cabo desde el punto de vista energético, los análisis que se realizan son:

- Análisis elemental
- Determinación del poder calorífico

3.4.3.3 Análisis de fracción gaseosa

Su caracterización se efectúa mediante:

- Identificación cualitativa y cuantitativa de las principales especies que la conforman mediante el uso de cromatografía de gases (GC) con múltiples columnas y detectores.
- Cálculo del poder calorífico del gas basado en los poderes caloríficos de las especies identificadas y su proporción en la mezcla.

3.5 Diseño y fabricación del reactor térmicamente autosostenible de demostración

El diseño y posterior fabricación del reactor térmicamente autosostenible de demostración estuvo a cargo de la empresa Mecanotaf S.A. en estrecha colaboración con el Instituto de Recursos Naturales de la Universidad de León.

Los datos de partida para el diseño fueron proporcionados por el Instituto de Recursos Naturales. Dicha información incorporó los resultados de los balances de materia y energía previamente descritos. Así como las especificaciones de las características deseadas en el reactor. De las cuales la principal directriz fue que se utilizaran el gas y los líquidos generados durante la pirólisis para

proporcionar la energía térmica requerida para la operación. Además debe ser capaz de trabajar aislado de la red eléctrica y en distintos emplazamientos sin infraestructura.

3.5.1 Puesta en marcha del reactor térmicamente autosostenible de demostración

Durante la puesta en marcha del reactor participaron personal del Instituto de Recursos Naturales, Mecanotaf y Bodegas Torres. Se prepara el reactor para su funcionamiento modificando los parámetros requeridos para su correcta operación en campo (velocidad de alimentación y de extracción de carbonizado, compensación de presiones atmosféricas e internas del equipo, entre otras). Posteriormente se realizaron ensayos para el tratamiento de cepas arrancadas y se tomaron muestras representativas del carbonizado. Las muestras sólidas se caracterizan con los mismos criterios que para el carbonizado obtenido en los ensayos en la planta piloto.

3.6 Análisis de Ciclo de Vida (ACV)

El ACV se realiza siguiendo las recomendaciones de los métodos estandarizados de análisis de ciclo de vida. Se emplea el software SimaPro 7 de PRé consultants, las bases de datos en él incluidas y datos obtenidos de forma experimental durante el desarrollo de todo el trabajo así como información obtenida mediante un cuestionario y comunicaciones con personal de gran experiencia de las empresas participantes. Con el ACV se pretende:

- Evaluar las emisiones generadas por el uso del reactor térmicamente autosostenible en modo fijo y móvil.
- Determinar el potencial de reducción de la huella de carbono en la producción de vino con la aplicación de biochar al suelo.

3.7 Diseño conceptual de reactor a gran escala

El desarrollo del diseño conceptual de un reactor de pirólisis a gran escala se basa en los datos obtenidos en todas las etapas del trabajo. Se ha utilizado un criterio de diseño basado en hornos rotatorios. Las premisas del desarrollo son:

- El reactor opera de forma autotérmica
- Una alta capacidad de tratamiento, alrededor de los 2000 kg/h de residuos lignocelulósicos.

4. Ensayos en termobalanza. Cinética de la pirólisis de madera de vid

4.1 Introducción

El uso de la termogravimetría en el estudio de la biomasa es una práctica muy extendida entre la comunidad científica. Múltiples estudios la han utilizado como herramienta para determinar una gran variedad de parámetros de interés, entre los que se encuentran: el desarrollo de un método para realizar el análisis inmediato de la biomasa (García et al., 2013), la determinación de la composición lignocelulósica de biomásas (Carrier et al., 2011), el estudio del comportamiento de la combustión de biomásas, carbones y sus mezclas (Idris et al., 2012), y la determinación de parámetros cinéticos de la pirólisis de biomasa (Díaz et al., 2013). El uso de la termobalanza aplicado al estudio de la pirólisis de biomasa permite realizar gran cantidad de ensayos de una manera flexible, sin costes excesivos y en tiempos razonablemente cortos.

La termogravimetría (TG) es la técnica más ampliamente utilizada para realizar estudios de degradación en fase sólida (Ninan, 1989), principalmente porque se obtiene una información cuantitativa. La determinación del cambio de peso respecto a la temperatura es más precisa que el registro del cambio de temperatura en análisis térmicos diferenciales (DTA), o el flujo de calor en análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por ello, su utilización en el análisis térmico de la biomasa está adquiriendo cada vez más popularidad (White et al., 2011).

En este capítulo se realiza un estudio termogravimétrico de la madera de cepas arrancadas, con el fin de determinar la capacidad de desvolatilización de la misma al someterla a distintos programas de calentamiento.

Por otro lado, también se van a determinar los parámetros cinéticos (energía de activación, velocidad de reacción y factor de frecuencia) de la pirólisis del material tratado. Estos parámetros se pueden obtener mediante el estudio sistemático de los efectos de la temperatura y la velocidad de calentamiento sobre la pérdida de masa de la muestra analizada; teniendo como punto de partida las curvas de pérdida de masa (TG) y velocidad de pérdida de masa (DTG) obtenidas mediante el uso de la termobalanza.

Además, se aplicarán los métodos isoconversionales de Flynn - Wall y de Vyazovkin para obtener los parámetros cinéticos de la reacción.

4.1.1 Uso de los análisis térmicos

En este apartado se describen las técnicas de análisis para los distintos procesos que se presentan en la materia cuando se somete a ésta a condiciones de alta temperatura. Dependiendo del tipo de atmósfera y del material estudiado, pueden analizarse reacciones de combustión, cambios de fase o degradaciones desde el punto de vista de la dinámica térmica.

4.1.1.1 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) se podría definir como la técnica en la que se registra de forma continua la pérdida de peso de una muestra sometida a un programa controlado de calentamiento en función del tiempo en una atmósfera específica (ésta puede ser reactiva o inerte).

Si en el programa de calentamiento, la temperatura se mantiene constante se trataría de un método isotérmico. Siendo el caso contrario un programa donde la temperatura cambia a una velocidad constante (método no isotérmico). La muestra también se puede someter a un programa de enfriamiento e incluso a una combinación de los anteriores.

Lo más habitual es que se produzca una pérdida de peso en función del aumento de la temperatura, sin embargo también puede haber una ganancia, dependiendo de las condiciones del análisis.

Una característica fundamental de esta técnica es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso. Algunos procesos que se producen en la muestra durante su tratamiento que presentan variación del peso son: descomposición, sublimación, reducción, desorción y absorción.

Por lo que mediante termogravimetría no se podrían analizar procesos tales como: fusiones, cambios de fase, cristalización, entre otros, donde sólo existe un cambio de estado o estructura pero no pérdida o ganancia de peso.

Los datos obtenidos de una termogravimetría se pueden representar mediante su primera derivada respecto al tiempo o la temperatura, obteniendo una curva "DTG". La información que se obtiene de dicha curva, es la velocidad de pérdida de masa de la muestra analizada en función del tiempo.

4.1.1.2 Análisis térmico diferencial

En el análisis térmico diferencial (DTA) se registra la diferencia de temperatura entre la muestra estudiada y un material inerte de referencia. El registro de la variación es en función del tiempo. Durante el análisis, la muestra y el material de referencia se someten al mismo programa de calentamiento. Por lo que los cambios en la muestra analizada, ya sean procesos endotérmicos o exotérmicos, se detectan en función de la muestra inerte de referencia que no sufre cambios.

Mediante esta técnica es posible estudiar los procesos anteriormente mencionados (apartado 4.1.1.1) como no detectables mediante termogravimetría (fusiones, cambios de fase, cristalización, etc.).

4.1.1.3 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica similar al DTA que permite detectar los cambios de fase más sutiles determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y el material inerte de referencia. Esta técnica se utiliza en determinados sectores industriales para el control de calidad, y como indicador del grado de pureza de los materiales.

4.1.2 El equipo de análisis termogravimétrico: la termobalanza

Los principales componentes de un equipo termogravimétrico (termobalanza) son:

- Microbalanza electrónica
- Equipo de control
- Horno
- Sensores de temperatura, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra, pero sin estar en contacto con la misma
- Programador de temperatura
- Controlador de la atmósfera en el interior del horno (tipo de gas y caudal requeridos)
- Dispositivo para almacenar los datos de peso y temperatura

En la Figura 4.1 se muestra los componentes principales de una termobalanza.

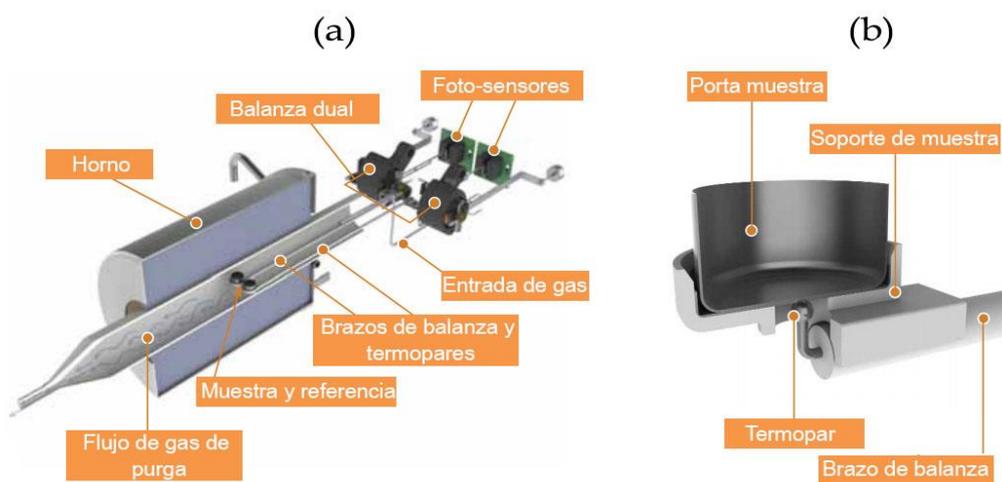


Figura 4.1. Conjunto horno-microbalanza (a) y detalle del portamuestras en el brazo de la microbalanza (b) de la termobalanza SDT Q600 (Adaptado de: TA instruments; www.tainstruments.com)

El equipo permite controlar la velocidad de calentamiento y el flujo de gas a los que se someten las muestras registrando de forma simultánea la información que se genera: peso, flujo de calor, temperatura, etc.

4.1.3 Mecanismo de la pirólisis de biomasa lignocelulósica

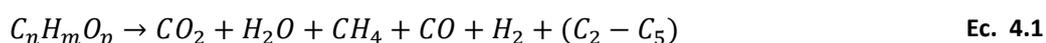
Durante la pirólisis de biomasa lignocelulósica existen distintas etapas dependientes de la temperatura y de la velocidad de calentamiento. Varios autores (Babu & Chaurasia, 2003; Bradbury et al., 1979; Bridgwater et al., 2001) han descrito dichas etapas, y en el trabajo realizado por Parthasarathy et al., (2013) se recoge una descripción que engloba las etapas de la pirólisis de materiales lignocelulósicos tal y como se presenta a continuación:

- I. El calor proporcionado eleva la temperatura del material
- II. Conforme aumenta la temperatura tienen lugar reacciones de pirólisis primarias que liberan volátiles y comienza la formación de char
- III. El movimiento de los compuestos volátiles calientes promueve la transmisión de calor a zonas de la muestra menos calientes y sin pirolizar
- IV. Se produce la condensación de algunos volátiles en zonas menos calientes de la muestra, seguido de reacciones secundarias y generación de alquitranes
- V. En paralelo se desarrollan reacciones secundarias autocatalíticas y de pirólisis primaria
- VI. Mientras que la descomposición térmica continúa, se pueden producir reacciones de reformado como la llamada *Water-Gas Shift* (WGS), así como recombinación de radicales y

deshidratación que se desarrollaran solo si el tiempo de residencia, la temperatura y la presión son las adecuadas.

Los principales componentes de la biomasa lignocelulósica se descomponen en diferentes rangos de temperatura: entre 220 y 315 °C para la hemicelulosa, entre 315 y 400 °C para la celulosa y en cuanto a la lignina, ésta inicia su descomposición desde 160 hasta 900 °C aproximadamente (Yang et al., 2007).

La reacción general de la pirólisis se puede expresar mediante la siguiente reacción química:



A continuación, se describe el comportamiento general de la biomasa cuando se somete a un proceso de pirólisis en un equipo termogravimétrico. Desde la temperatura ambiente hasta 100 °C la muestra pierde peso correspondiendo principalmente a la evaporación del agua. Desde esta última temperatura hasta 160 °C aproximadamente, la pérdida de peso debe a la separación del agua ligada. A partir de 180 °C, los componentes mayoritarios de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina) inician su degradación. Durante la descomposición de dichos componentes, se liberan gases no condensables y vapores condensables. Conforme aumenta la temperatura por encima de 400 °C se liberan compuestos menos volátiles dando lugar a un sólido de alta concentración de carbono fijo y muy poca materia volátil.

En la Tabla 4.1 se presentan los procesos que ocurren durante la pirólisis de materiales lignocelulósicos de acuerdo con el trabajo realizado por Parthasarathy et al., (2013).

Tabla 4.1. Procesos durante la pirólisis de materia lignocelulósica (Parthasarathy et al., 2013)

Temperatura	Procesos	Productos
Por debajo de 300 °C	Formación de radicales libres, deshidratación y despolimerización	Formación de grupos carbonilo y carboxilo (-C=O, -COOH)
Entre 300 °C y 450 °	Rotura de enlaces glucosídicos de polisacáridos por sustitución	Mezcla de levoglucosan (C ₆ H ₁₀ O ₅), anhídridos y oligosacáridos en forma de tares
Por encima de 400 °C	Deshidratación, rotura y reorganización de azúcares	Formación de compuestos carbonilos-acetaldehído, acroleína y otros
Por encima de 500 °C	Combinación de todos los procesos anteriores	Mezcla de todos los productos anteriores
Condensación	Condensación de productos insaturados y formación de char	Residuos de char altamente reactivo al que se le unen radicales libres

De acuerdo a la tabla anterior, en función de la temperatura, se podría maximizar el tipo de sustancias que se pretendan obtener. Por ejemplo, si se pretende obtener levoglucosan para síntesis de polímeros, una temperatura de entre 300 y 450 °C sería recomendable.

4.1.4 Cinética

El objetivo de la cinética química es el estudio de la velocidad de las reacciones químicas implicadas en un determinado proceso, así como de los factores de los que depende la ya mencionada velocidad. Para el caso particular de la pirólisis, dentro de dichos factores se encuentran la temperatura y la velocidad de calentamiento, que destacan por su efecto sobre el proceso.

Los métodos de análisis cinético se clasifican como métodos con modelos de ajuste (identificación de un modelo cinético de reacción) e isoconversionales (libre de modelos).

En la actualidad, los métodos isoconversionales suelen ser los más utilizados en el análisis térmico por dos razones fundamentalmente (Sanchez et al., 2009):

- Son suficientemente flexibles para permitir un cambio de mecanismo de reacción en el transcurso de la reacción
- El uso de múltiples velocidades de calentamiento reduce las limitaciones de transferencia de materia

Por otro lado, los modelos de ajuste generalmente hacen uso de una sola velocidad de calentamiento con la desventaja de que la energía de activación varía con la velocidad de calentamiento debido a los efectos de transferencia de materia y energía.

Prácticamente todos los modelos cinéticos utilizan una constante de cambio que sigue la expresión fundamental de Arrhenius (White et al., 2011):

$$k(T) = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde T es la temperatura absoluta (K), R es la constante universal de los gases ideales, k(T) es la constante de velocidad de reacción dependiente de la temperatura, A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia y E es la energía de activación de la reacción. La mayor dependencia de la temperatura en la ecuación de Arrhenius se encuentra en el término exponencial.

La energía de activación (E) es el umbral energético que hay que sobrepasar para que las moléculas de una sustancia se acerquen lo suficiente, colisionen y se inicien las reacciones dando lugar a la formación de productos. El factor pre-exponencial (A) proporciona una medida de la frecuencia de las colisiones moleculares que se producen, independientemente de su nivel de energía (Galwey & Brown, 2002). El término exponencial se puede definir como la cantidad de colisiones con suficiente energía cinética para inducir una reacción (Atkins, 1994). Por lo que, la constante de cambio $k(T)$ al ser el producto del factor pre-exponencial y el término exponencial da como resultado la frecuencia a la que surgen colisiones exitosas (Atkins, 1994).

4.1.5 Modelos cinéticos para la pirólisis de biomasa

Existen diversos modelos aplicables al estudio cinético de la pirólisis, todos ellos se pueden agrupar en tres categorías principales: modelos de una etapa, y de una reacción global; modelos de una etapa, con múltiples reacciones y, modelos de dos etapas y reacciones semi-globales.

Frecuentemente los procesos que se producen durante la pirólisis se describen como:

- Reacciones concurrentes, algunas son competitivas y otras paralelas independientes (Branca et al., 2007; Tsamba et al., 2007)
- Reacciones consecutivas, una se inicia después del final de la anterior (García & Font, 2004; Lanzetta & Di Blasi, 1998)
- Combinación de las formas anteriores (Lv et al., 2004; Senneca et al., 2007)

4.1.5.1 Modelos de una etapa y una reacción global

Los modelos de una etapa global describen la tasa global de desvolatilización de la muestra bajo estudio y proporcionan una concordancia aceptable con los comportamientos cinéticos determinados experimentalmente (White et al., 2011). La Figura 4.2 muestra un esquema que representa un modelo de una etapa global. Estos modelos hacen uso de datos experimentales de pérdida de peso respecto a la temperatura en la curva TG (Basu, 2010).



Figura 4.2. Mecanismo de reacción de una sola etapa, solo se consideran las condiciones iniciales y finales

Este tipo de modelos son útiles cuando no se pretende considerar que la descomposición de la biomasa produce tres fracciones (gas, líquidos y sólidos) y solo se toma en cuenta una proporción fija entre los volátiles y el sólido carbonizado resultantes de la descomposición térmica.

4.1.5.2 Modelos de una etapa con múltiples reacciones o semi-globales

Este tipo de modelos, asumen que los productos de la pirólisis de la biomasa pueden distribuirse en tres fracciones (sólido, gas y líquido), las reacciones que se desarrollan son concurrentes (White et al., 2011) y resultan útiles para la determinación de la distribución de productos. Un modelo cinético simplificado de una etapa se puede utilizar para cada una de las reacciones concurrentes (Basu, 2010).

4.1.5.3 Modelos de múltiples etapas

Los modelos de múltiples etapas son complejos y en principio más rigurosos ya que incluyen los ratios de formación de todas las especies en todas las fracciones de la pirólisis. También incluyen cualquier posible limitación en la transmisión de calor y transferencia de materia (Faravelli et al., 2013). Estos modelos consideran múltiples reacciones consecutivas de primer orden.

4.2 Material y Métodos

4.2.1 Material

El material utilizado en este trabajo es madera de cepas arrancadas (MCA) procedente de viñedos de Bodegas Torres (Cataluña, España). Se tomó una muestra representativa del material a tratar de acuerdo a la norma UNE-EN 14780:2012 para su posterior acondicionamiento para los ensayos en termobalanza. Se redujo el tamaño de partícula por debajo de 0,2 mm para homogeneizarla. Una vez reducido el tamaño de partícula de la muestra se conservó en bolsas herméticas hasta el momento de su uso.

Como se ha mencionado anteriormente, se pretende procesar el material tal cual se recoge en el campo sin previa separación y/o limpieza, así que le material vino acompañado de restos de suelo y pequeñas piedras. Con la intención de obtener una aproximación de la cantidad de restos de suelo presente, a una submuestra de MCA se le retiró de forma manual la mayor cantidad posible de restos de suelo. Después se lavó con agua destilada y fue puesta a secar a 105 °C durante 12

horas. Una vez fría se molió a un tamaño inferior a 0,2 mm, y se secó nuevamente, guardándose en una bolsa hermética para su posterior utilización en la termobalanza. Dicha muestra se identifica como “MCA_{limpia}”.

4.2.2 Equipo de termobalanza

El equipo utilizado para realizar el análisis termogravimétrico fue una termobalanza Texas Instrument modelo SDT Q 600 (Figura 4.3). Este equipo es capaz de realizar ensayos con registro simultáneo de las curvas de TG y DSC, la temperatura máxima de trabajo es de 1.500 °C. Permite trabajar con velocidades de calentamiento en el intervalo de 0,1 a 100 °C/min para temperaturas máximas de hasta 1.000 °C y de 0,1 a 25 °C/min para temperaturas máximas de 1.500 °C.

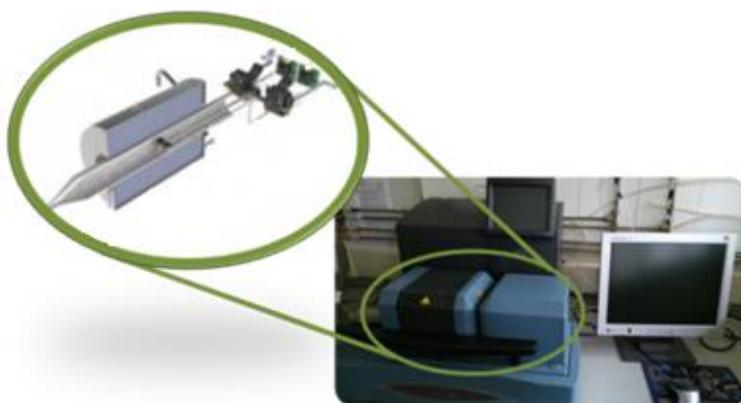


Figura 4.3. Termobalanza Texas Instrument modelo SDT Q 600 utilizada en los ensayos termogravimétricos

4.2.3 Métodos

4.2.3.1 Análisis inmediato del residuo

La determinación de la humedad total, materia volátil y cenizas para la madera de cepas arrancadas se llevó a cabo según las normas UNE-EN 14774-1:2010, UNE-EN 15148:2010 y UNE-EN 14775-2010, respectivamente. El carbono fijo se calculó por diferencia.

4.2.3.2 Ensayos en termobalanza

Se realizaron ensayos termogravimétricos bajo distintas velocidades de calentamiento: 5, 10, 25 y 50 °C/min. La variación en la velocidad de calentamiento se introdujo con la finalidad de estudiar su influencia en el proceso de desvolatilización de la muestra. Así mismo, estos ensayos proporcionan la información requerida para la determinación de los parámetros cinéticos.

4. Ensayos en termobalanza. Cinética de la pirólisis de madera de vid

La masa de la muestra analizada fue de 5 ± 1 mg distribuida uniformemente sobre la base del portamuestras para evitar zonas de mayor ocupación y/o huecos entre la muestra, y así facilitar una transmisión de calor y transferencia de materia uniforme. La atmósfera inerte necesaria para efectuar la pirólisis se consiguió mediante un flujo constante de N_2 (100 mL/min). Previo al inicio de cada uno de los ensayos se extrajo el aire en el interior del horno mediante una purga de N_2 durante 10 minutos. A continuación, se inició el calentamiento a las velocidades anteriormente descritas hasta una temperatura máxima de 800 °C.

Los parámetros característicos del proceso de pirólisis; temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa (T_m) y la velocidad de máxima pérdida de masa (DTG_{max}) se determinaron al analizar las curvas TG y DTG.

También se realizaron ensayos termogravimétricos para comparar los resultados del análisis inmediato de acuerdo a las normas mencionadas en el apartado anterior. El método consistió en un programa con una velocidad de calentamiento de 25 °C/min desde 25 hasta 900 °C, un flujo de N_2 de 100 mL/min, isothermas de 10 minutos a los 105 °C para determinar la humedad de la muestra y a los 900 °C para la determinación de la materia volátil. Al final de la isoterma a 900 °C se realizó un cambio de N_2 a aire sintético y se mantuvo durante 10 minutos para la determinación de las cenizas. La estabilización del peso de la muestra durante cada una de las isothermas y al final de la combustión se considera como el valor de humedad, materia volátil y cenizas, respectivamente.

4.2.3.3 Determinación de la cantidad de suelo en la MCA por medio de los análisis termogravimétricos

Para determinar el porcentaje de tierra presente en la madera de cepas arrancadas es necesario considerar que el total de cenizas es la contribución de las cenizas propias de la madera más la cantidad de tierra presente en la muestra. Por lo que la relación matemática sería (Ec. 4.3):

$$Cen_{MCA} = Cen_{MCA_L} * X + (1 - X) * MI_{suelo} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde:

Cen_{MCA} = contenido de ceniza de la MCA, en fracción decimal

Cen_{MCA_L} = contenido de ceniza de la MCA limpia, en fracción decimal

X = cantidad de madera de cepas arrancadas en la muestra

MI_{suelo} = fracción decimal de la cantidad de materia inerte en el suelo, en este caso se considera como 1.

4.2.3.4 Determinación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de MCA en termobalanza

Los estudios cinéticos tienen la expectativa de producir una adecuada descripción cinética del proceso en términos del modelo de reacción $f(\alpha)$ y de los parámetros de Arrhenius: factor pre-exponencial (A), energía de activación (E). Estos tres componentes son conocidos como el “tripleto cinético” (Özveren & Özdoğan, 2013).

La velocidad de reacción en estado sólido se describe por la ecuación de Arrhenius (Ec. 4.4) donde t es tiempo y $k(T)$ es la constante de velocidad dependiente de la temperatura ($k(T)=Ae^{-E/RT}$) la cual describe la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de reacción α .

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Ec. 4.4}$$

El grado de reacción durante la degradación térmica se define como la pérdida de peso en el instante de tiempo t respecto a la pérdida total de peso, como se expresa en la Ec. 4.5. La velocidad de reacción en condiciones isotérmicas viene descrita por la Ec. 4.6.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad \text{Ec. 4.5}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \quad \text{Ec. 4.6}$$

Para datos en condiciones no isotérmicas (es decir en ensayos con velocidades de calentamiento constante β), la Ec. 4.6 se transforma en la Ec. 4.8 al multiplicar ambos lados de la igualdad por Ec. 4.7 obteniendo una ecuación para condiciones no isotérmicas que describe la velocidad de reacción en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento β .

$$\beta = \frac{dT}{dt} = cte \quad \text{Ec. 4.7}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad \text{Ec. 4.8}$$

Integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad \text{Ec. 4.9}$$

Reordenando la Ec. 4.9 se obtiene:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{RT} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad \text{Ec. 4.10}$$

La ecuación Ec. 4.10 se puede escribir como:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{RT} p(x) \quad \text{Ec. 4.11}$$

Donde $p(x)$ no tiene una solución analítica pero existen algunas aproximaciones para encontrar la energía de activación (Agrawal & Sivasubramanian, 1987; Chen et al., 2004; Gao et al., 2013).

Los métodos isoconversionales requieren realizar una serie de experimentos a distintas velocidades de calentamiento.

4.2.3.5 Método cinético de Flynn y Wall

Para obtener la energía de activación a partir de las curvas TG-DTG obtenidas en los ensayos termogravimétricos se aplica el método de Flynn & Wall, (1966). El método consiste en representar gráficamente el logaritmo de la velocidad de calentamiento frente al valor inverso de la temperatura para el grado de conversión seleccionado. El valor de E por medio del método de Flynn - Wall puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$E = -\left(\frac{R}{b}\right) \times \frac{\Delta(\log\beta)}{\Delta(1/T)} \quad \text{Ec. 4.12}$$

Donde $\Delta(\log\beta)/\Delta(1/T)$ es la pendiente de la recta de la gráfica del logaritmo de la velocidad de calentamiento frente al valor inverso de la temperatura y R es la constante universal de los gases ideales. El método es iterativo y hace uso de valores tabulados de b (Doyle, 1962), para la primera iteración se considera un valor de b de 0,457, E es encontrado cuando la variación entre iteraciones consecutivas es inferior al 1%.

Para determinar el orden de reacción, la teoría de Avrami (Avrami, 1940) se amplió a la descripción de casos no isotérmicos, así pues, la variación del grado de conversión respecto a la temperatura y la velocidad de calentamiento puede ser descrita como (López et al., 2013):

$$\alpha(T) = 1 - e^{-\frac{k(T)}{\beta^n}} \quad \text{Ec. 4.13}$$

Aplicando doble logaritmo a ambas partes de la igualdad en la Ec. 4.13, donde $k(T)=Ae^{-E/RT}$, se obtiene:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(T))] = \ln A - \frac{E}{RT} - n \ln\beta \quad \text{Ec. 4.14}$$

La gráfica de $\ln [-\ln (1-\alpha(T))]$ frente al $\ln \beta$, obtenida para la misma temperatura de una serie de isotermas para diferentes velocidades de calentamiento, debe proporcionar rectas de las cuales la pendiente es el valor del orden de reacción (n) de Flynn-Wall-Ozawa (Sanchez et al., 2009).

El factor pre-exponencial (o factor de frecuencia) puede ser calculado con la expresión:

$$A = -\left(\frac{\beta}{E}\right) R \ln(1 - \alpha) * 10^a \quad \text{Ec. 4.15}$$

El valor del exponente a se determina a partir de las aproximaciones tabuladas para las constantes integrales numéricas (disponibles en norma ASTM E1641-07), y β en este caso es la velocidad de calentamiento más cercana al valor medio de las velocidades de calentamiento de los ensayos.

4.2.3.6 Método sin modelo cinético de Vyazovkin

Vyazovkin desarrolló un método en el que no es necesario seleccionar un modelo cinético, lo que permite la evaluación de reacciones utilizando múltiples velocidades de calentamiento (Braga et al., 2014).

La teoría está basada en la Ec. 4.6, con $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ y el grado de conversión se mantiene constante para una temperatura dada. La velocidad de reacción depende del grado de conversión (α), la temperatura (T), y el tiempo (t). El análisis se basa en el principio de la isoconversión que indica que una velocidad de conversión constante sólo es función de la temperatura. La ecuación básica para la cinética no isotérmica se basa en la Ec. 4.8 con $f(\alpha)= (1-\alpha)^n$, integrándola se obtiene la Ec. 4.10. Resolviendo esta ecuación y considerando que $E/RT_0 \gg 1$, la integral de la temperatura puede ser aproximada como:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \approx \left(\frac{R}{E}\right) T^2 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Ec. 4.16}$$

Sustituyendo la aproximación de la integral y aplicando el logaritmo neperiano se obtiene:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{RA}{Eg(\alpha)} \right] - \frac{E}{RT} \quad \text{Ec. 4.17}$$

Para cada valor de grado de conversión (α), se obtiene una gráfica de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $(1/T)$ dando como resultado una recta en la que la pendiente equivale a $(-E/R)$, por lo que la energía de activación se obtiene en función del grado de conversión. La parte experimental para este método requiere la realización de una serie de ensayos con distintas velocidades de calentamiento y sus respectivas curvas de grado de conversión.

4.3 Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de los diferentes ensayos realizados se presentan en dos apartados, el primero relativo a los ensayos termogravimétricos de la madera de cepas, y el segundo recoge los resultados del cálculo de los parámetros cinéticos del proceso de pirólisis.

4.3.1 Resultados de los ensayos termogravimétricos

En la Figura 4.4 se muestran las curvas de la pérdida de peso en función de la temperatura (curva TG), para las distintas velocidades de calentamiento del ensayo (5, 10, 25 y 50 °C/min) y su efecto sobre los perfiles de desvolatilización y el residuo sólido final.

Como primera observación al analizar las curvas TG, se detecta que conforme aumenta la velocidad de calentamiento, los perfiles de desvolatilización se desplazan hacia mayores temperaturas. Además, si se fija una temperatura de referencia común para las curvas a distintas velocidades de calentamiento, la pérdida de peso resulta ligeramente inferior a mayores velocidades de calentamiento.

A partir de los 550 °C aproximadamente, la fracción sólida residual varía lentamente. A los 750 °C la fracción sólida para todas las velocidades de calentamiento presenta un valor de entre el 25 y el 30% del peso de la muestra original, lo cual es indicativo de que prácticamente toda la materia volátil ha sido liberada independientemente de la velocidad de calentamiento empleada.

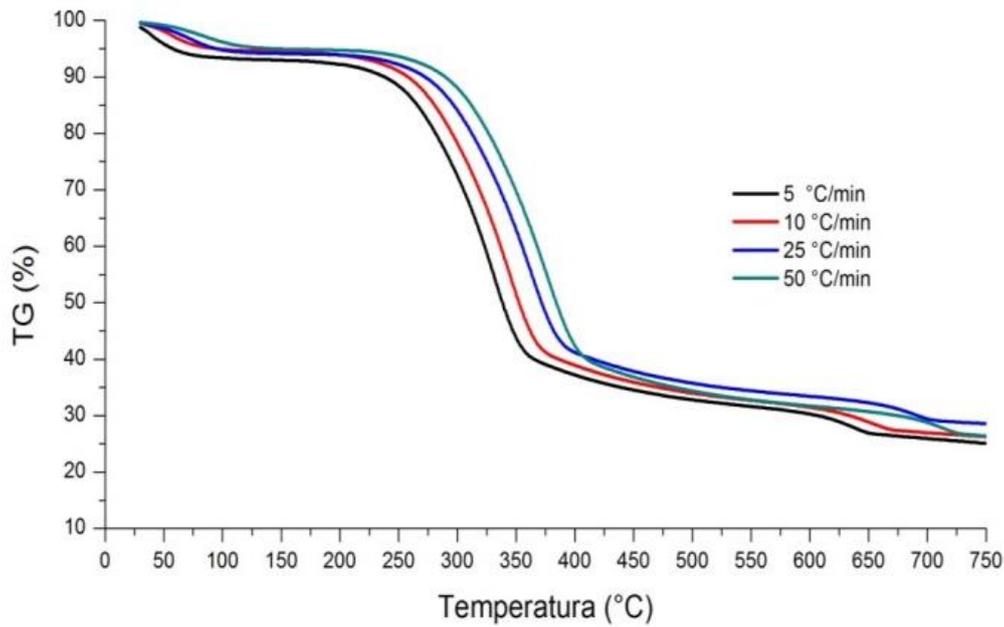


Figura 4.4. Curvas TG de la pirólisis de madera de cepas a distintas velocidades de calentamiento

La Tabla 4.2 muestra una comparativa de los resultados del análisis inmediato de la MCA realizado con las normas mencionadas en el apartado 4.2.3.1 y la aproximación a éste mediante un ensayo termogravimétrico. También se presentan los resultados del análisis inmediato en termobalanza de la muestra de material limpio (MCA_{limpia}).

Tabla 4.2. Análisis inmediato de la madera de cepas arrancadas (MCA) en laboratorio (Lab.) y su comparativa con resultados obtenidos en termobalanza.

Análisis Inmediato				
	Humedad (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	*Carbono fijo (%)
MCA	9,00	70,80*	13,35*	15,86*
	Análisis Inmediato (termobalanza)			
	8,30	72,26*	13,06*	14,68*
Diferencia (%) entre Lab. y Termobalanza				
	8	2	2	7
Análisis Inmediato (termobalanza)				
MCA _{limpia}	1,34	78,16*	4,90*	16,94*

*Base seca

‡Calculado por diferencia

Los resultados de la aproximación en termobalanza a un análisis inmediato de acuerdo la normativa tienen una diferencia de valores por debajo del 10% para la determinación de la humedad y de tan solo 2% en la determinación de volátiles y cenizas. Por lo que se puede decir

que, el uso de la termobalanza puede ser aplicado en la caracterización inicial de un residuo en una sola operación y en tiempos razonablemente cortos con resultados fiables.

El contenido de cenizas en MCA resulta elevado si se compara con otros residuos lignocelulósicos disponibles en la base de datos Phyllis 2, (2014), por ejemplo: madera de haya de 0,64% a 1,45%, madera de pino de 0,13% a 0,85%. Sin embargo, para la muestra de MCA_{limpia} el contenido de cenizas es considerablemente inferior (4,9%). Aplicando la ecuación Ec. 4.3 y resolviendo para “X”, tenemos que la cantidad de madera en la muestra es el 91,11%, por lo que la cantidad de tierra en la MCA es 8,89% en peso. Los efectos de los restos de suelo en la muestra de madera de cepas arrancadas se vuelve evidente cuando se compara frente a la muestra limpia, el contenido de volátiles en la muestra limpia es mayor que en la sucia ya que gran cantidad de materia inerte (suelo principalmente) no perteneciente a la madera ha sido eliminada acercándose a otras biomásas lignocelulósicas que promedian 81,4% de volátiles (Gómez et al., 2014). El contenido de carbono fijo al ser calculado por diferencia en base seca, se modifica en función de la variación del contenido de volátiles y cenizas de la muestra.

El alto contenido de suelo en la MCA es debido a que el material no ha sido pre-tratado puesto que en una aplicación real a escala industrial sería procesado tal cual se recibe del campo.

4.3.1.1 Parámetros característicos del proceso de pirólisis de madera MCA

Aunque es posible observar diferencias en los perfiles de descomposición, las curvas TG (Figura 4.4) no son tan sensibles a los cambios sutiles del proceso, por lo que se utilizaron las curvas DTG (Figura 4.5) para determinar los parámetros característicos del proceso de pirólisis, los cuales se recogen en la Tabla 4.3.

Los parámetros T_{inic} y T_{fin} , representan la temperatura de inicio y final del pico principal de descomposición para cada velocidad de calentamiento. El parámetro T_m es la temperatura a la que tiene lugar la mayor velocidad de pérdida de masa y DTG_{max} es el valor máximo que toma la curva DTG.

Tabla 4.3. Parámetros característicos del proceso de pirólisis de la madera de cepas para distintas velocidades de calentamiento

	5 °C/min	10 °C/min	25 °C/min	50 °C/min
T_{inic} (°C)	≈215	≈220	≈230	≈240
T_m (°C)	330	346	362	376
T_{fin} (°C)	370	385	410	430
DTG max (%/s)	0,056	0,108	0,256	0,516

Analizando la tabla anterior se logra apreciar como los parámetros característicos se desplazan a temperaturas superiores conforme aumenta la velocidad de calentamiento. La temperatura a la que sucede la mayor velocidad de pérdida de peso se desplaza, desde los 330 °C hasta los 376 °C, para velocidades de calentamiento de 5 °C/min y 50 °C/min, respectivamente.

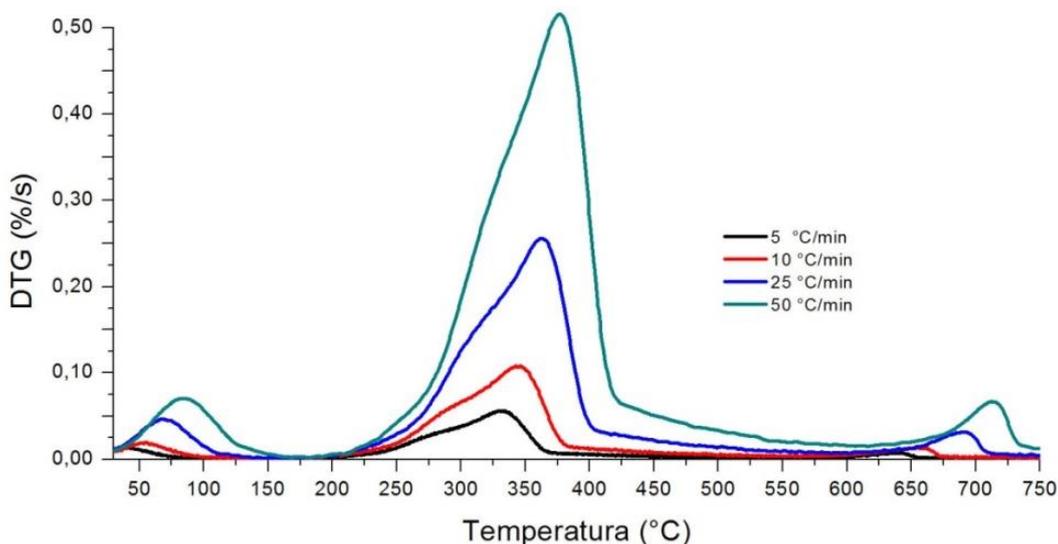


Figura 4.5. Curvas DTG de la madera de cepas a distintas velocidades de calentamiento

En las curvas DTG (Figura 4.5) se observa que la velocidad de pérdida de masa es mayor para las velocidades de calentamiento altas y que suceden a temperaturas más elevadas. Es decir, que las curvas se desplazan a mayores temperaturas conforme aumenta la velocidad de calentamiento. En la curva de 25 °C/min se puede observar un ligero hombro entre los 250 y 300°C, que en las curvas de mayor velocidad de calentamiento se desplaza a mayores temperaturas y se va suavizando hasta ser imperceptible en la curva DTG correspondiente a 50 °C/min. Lo cual es indicativo de que a mayores velocidades de calentamiento las distintas etapas de descomposición térmica ocurren a mayor velocidad y tienden a unificarse en un solo pico.

4.3.2 Resultados de los cálculos de los parámetros cinéticos

Los parámetros de energía de activación (E), factor de frecuencia (A) y orden de reacción se han calculado mediante los métodos de Flynn-Wall. Además, la energía de activación se compara con el resultado obtenido mediante el método de Vyazovkin.

Los datos de partida para la determinación de los parámetros cinéticos han sido las curvas TG. En base a la información registrada por las curvas TG se determinaron las temperaturas asociadas a los grados de transformación (α) de la materia elegidos para determinar los parámetros cinéticos

de la pirólisis de MCA. De esta manera, se recoge en la Figura 4.6 la representación gráfica del grado de transformación de la materia en función de la temperatura al aplicar la Ec. 4.5 a los datos de la curva TG para cada velocidad de calentamiento.

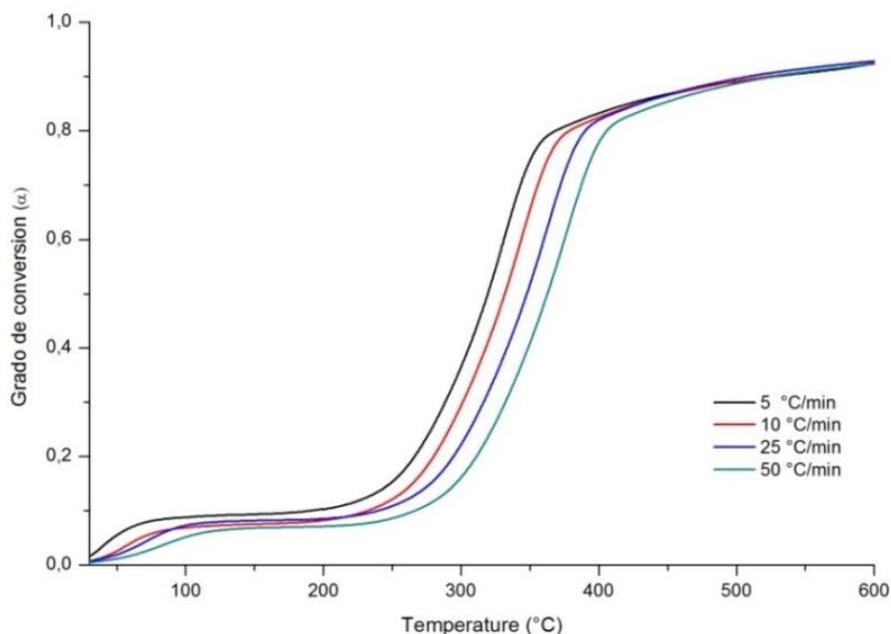


Figura 4.6. Representación gráfica del grado de transformación (α) de la materia en función de la temperatura

En la figura anterior se puede observar el efecto de la velocidad de calentamiento sobre el grado de transformación de la materia. Éstos se desplazan a mayores temperaturas conforme aumenta la velocidad de calentamiento.

4.3.2.1 Energía de activación (E)

Para la determinación de la energía de activación se seleccionaron cinco grados de conversión (α) para cada curva, los valores fueron: 20, 30, 40, 50 y 60%. El primer grado de conversión se ha considerado del 20% para evitar la influencia de la etapa de secado en la determinación de los parámetros cinéticos.

4.3.2.1.1 Método de Flynn y Wall

La gráfica de la Figura 4.7 es la representación del $\log \beta$ frente a $1/T$ e incluye los valores de la pendiente de la recta (m) y el valor de R^2 del ajuste lineal. Con los valores de las pendientes de los ajustes lineales se calculó el valor de la energía de activación mediante iteraciones de acuerdo a la metodología descrita en la norma ASTM E1641-07 hasta alcanzar una variación inferior al 1%.

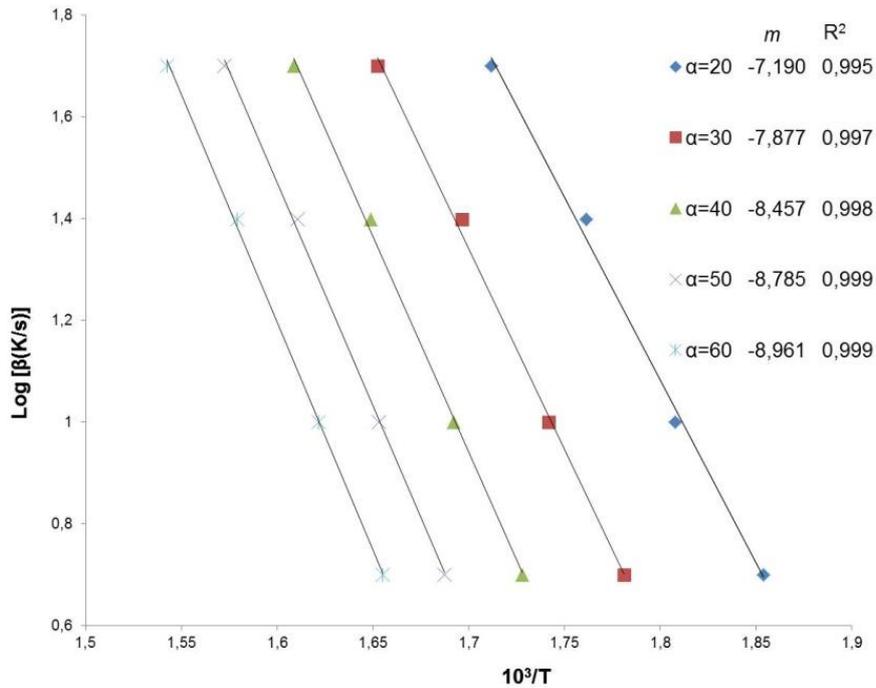


Figura 4.7. Representación gráfica de Log de β frente $1000/T$ y la recta de ajuste para cada velocidad de calentamiento, para el método de Flynn y Wall

De la gráfica anterior (Figura 4.7), se observa que el valor de R^2 para los datos obtenidos es prácticamente la unidad para su ajuste a una recta, por lo que el método de Flynn - Wall puede ser aplicado de acuerdo la norma ASTM E1641-07.

4.3.2.1.2 Método de Vyazovkin

La energía de activación también se calcula utilizando el método de Vyazovkin con la finalidad de comparar resultados. La Figura 4.8 muestra el ajuste lineal correspondiente a la solución gráfica de la Ec. 4.17 para los mismos grados de conversión (α) y velocidades de calentamiento (β) usados en el método de Flynn y Wall.

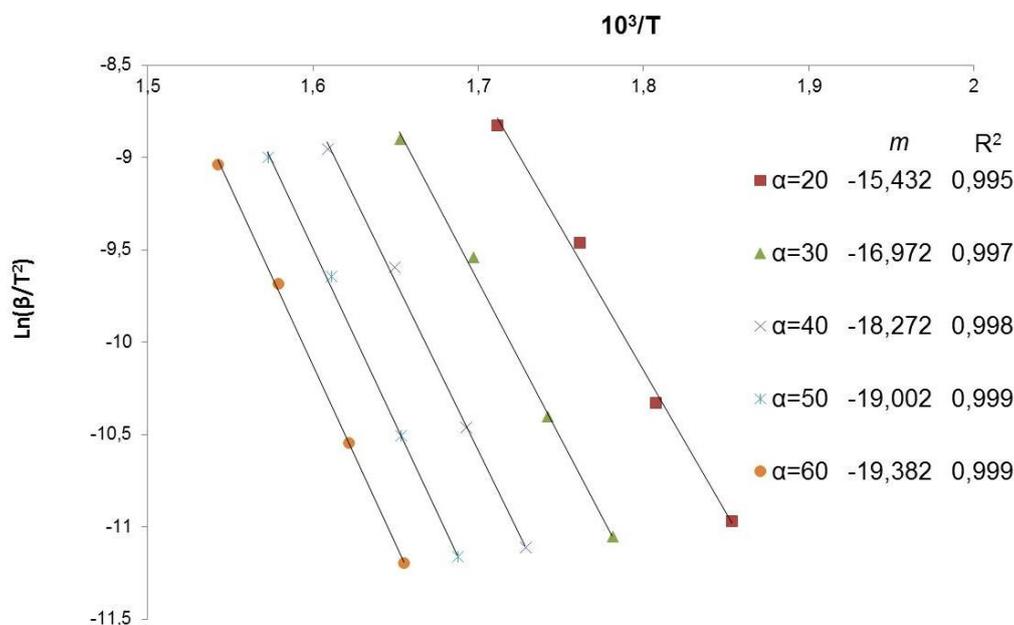


Figura 4.8. Representación gráfica de Log de β frente $1.000/T$ y la recta de ajuste para cada velocidad de calentamiento, para el método de Vyazovkin

El ajuste de los datos (R^2) es prácticamente la unidad, el valor de R^2 más bajo fue de 0,995 para un grado de conversión $\alpha=20$, mientras que para $\alpha=50$ y $\alpha=60$, R^2 tuvo un valor de 0,999. En la Tabla 4.4 se presenta la comparativa de los resultados de energía de activación (E), para los cinco grados de conversión seleccionados.

Tabla 4.4. Comparativa de la energía de activación (E) calculada por los dos métodos propuestos

Grado de conversión	Flynn y Wall	Vyazovkin	% diferencia
	E (kJ/mol)		
$\alpha=20$	128,273	128,302	0,022
$\alpha=30$	140,837	141,105	0,190
$\alpha=40$	151,885	151,913	0,019
$\alpha=50$	157,792	157,983	0,121
$\alpha=60$	157,792	161,142	2,123
Promedio	147,316	148,089	0,525

La energía de activación es dependiente del grado de reacción para la que se calcula, ésta se incrementa conforme aumenta el grado de conversión, hecho que se observa para los dos métodos empleados. La energía de activación promedio determinada por ambos métodos concuerda con datos recogidos en la bibliografía para distintas biomásas lignocelulósicas (Aboyade et al., 2011; López et al., 2013; Sanchez et al., 2009; Sanchez-Silva et al., 2012).

En la última columna de la Tabla 4.4 se presenta la diferencia porcentual entre los valores de la energía de activación calculada, el método de Vyazovkin da resultados ligeramente superiores que

el de Flynn - Wall, pero la diferencia observada es muy pequeña. La mayor diferencia entre resultados se produce para un grado de conversión del 60% con una divergencia apenas superior al 2%.

Para $\alpha=60$ el método de Flynn - Wall proporciona un valor de E exactamente igual que para $\alpha=50$ (es decir $E_{\alpha=60}-E_{\alpha=50}=0$), mientras que el método de Vyazovkin para la misma condición, da un valor distinto a cero pero con la menor diferencia de E entre dos grados de conversión consecutivos ($E_{\alpha=60}-E_{\alpha=50}=3,16$; $E_{\alpha=50}-E_{\alpha=40}=6,07$; $E_{\alpha=40}-E_{\alpha=30}=10,81$; $E_{\alpha=30}-E_{\alpha=20}=12,80$). A partir de lo anterior se puede interpretar que para el grado de conversión del 60%, todos los componentes de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina) ya han iniciado su descomposición. Los componentes de la biomasa lignocelulósica se nombran a continuación en función de la energía de activación requerida de menor a mayor: lignina, hemicelulosa y celulosa de acuerdo a los resultados de Sanchez-Silva et al. (2012).

4.3.2.2 Factor pre-exponencial (A) y orden de reacción (n)

El factor pre exponencial y el orden de reacción se determinaron aplicando la Ec. 4.15 y la solución gráfica de la Ec. 4.14, respectivamente.

En la Figura 4.9 se muestran los valores del factor pre-exponencial en función del grado de conversión (α).

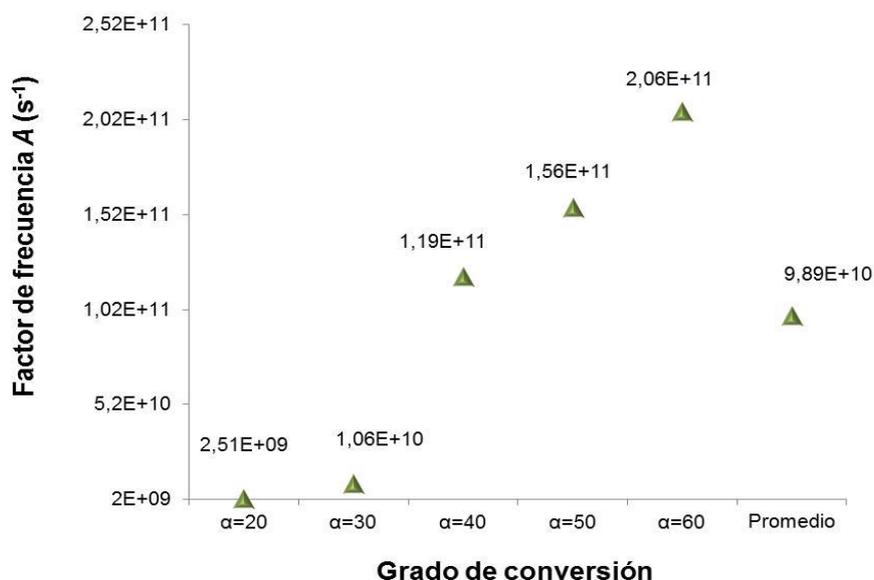


Figura 4.9. Factor pre-exponencial o de factor de frecuencia en función del grado de conversión de la materia

4. Ensayos en termobalanza. Cinética de la pirólisis de madera de vid

Los valores de A se sitúan desde $2,51 \times 10^9$ hasta $2,06 \times 10^{11}$ (s^{-1}), con un valor promedio de $9,89 \times 10^{10} s^{-1}$, el rango de valores de A fue similar al encontrado por Parthasarathy et al. (2013) que abarca desde $2,24 \times 10^3$ hasta $7,10 \times 10^{12}$ (s^{-1}) para diversas biomásas lignocelulósicas. Los valores más altos de A, es decir la mayor cantidad de colisiones durante la reacción se dan para valores de grados de conversión (α) altos, coincidiendo con la región de mayor velocidad de pérdida de masa en las curvas DTG en el rango de temperaturas entre 300 y 450°C (Figura 4.5).

Orden de reacción (n)

El ajuste de la Ec. 4.14 se muestra en la Figura 4.10, en ella se exponen las rectas para las isotermas a 200, 250, 300, 350 y 400 °C, para cada una de las velocidades de calentamiento utilizadas en los ensayos. De las rectas de ajuste se obtiene el valor de la pendiente que representa el orden de reacción.

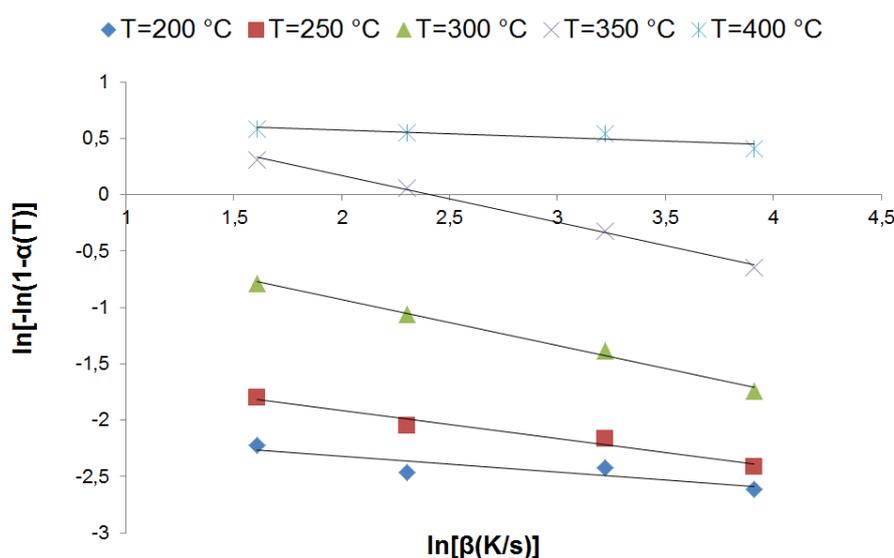


Figura 4.10. Representación gráfica del $\ln [-\ln (1-\alpha(T))]$ frente a $\ln \beta$ para la determinación del grado de reacción n

El orden de reacción es un concepto empírico que está relacionado con las concentraciones de las sustancias que la forman. Los valores del grado de reacción (n) en función de la temperatura fueron: 0,14; 0,25; 0,40; 0,41 y 0,07 para 200; 250; 300; 350 y 400 °C, respectivamente, siendo el valor promedio del grado de reacción 0,25. Estos valores de grado de reacción están en concordancia con los obtenidos por otros autores desde $1,01 \times 10^{-3}$ hasta 0,39 (Parthasarathy et al., 2013; Sanchez et al., 2009). El hecho de que el grado de reacción durante la pirólisis de MCA no sea constante es evidencia de que existen múltiples etapas durante el proceso (Sanchez et al., 2009).

Cuanto mejor sea el ajuste de la recta a los valores de las isotermas, el valor de grado de reacción se vuelve más exacto. El valor de R^2 de las rectas estuvo entre 0,778 y 0,997, los mejores ajustes se dieron para las isotermas de 250, 300 y 350 °C con valores de 0,962; 0,994 y 0,997; respectivamente.

4.4 Conclusiones

Derivadas de los ensayos termogravimétricos realizados para una serie de velocidades de calentamiento, se presentan las siguientes conclusiones:

El aumento de la velocidad de calentamiento hace que los procesos de desvolatilización se desplacen a mayores temperaturas, y a su vez origina un aumento de la velocidad de pérdida de masa. El perfil de las curvas DTG tiende a presentar un único pico de desvolatilización bien definido conforme la velocidad de calentamiento aumenta, esto dificulta la detección de las transiciones entre las etapas de desvolatilización de los distintos componentes de la muestra. Por lo que para un estudio en profundidad del proceso de pirólisis en termobalanza, las bajas velocidades de calentamiento resultan más apropiadas.

El uso de la termogravimetría para realizar ensayos inmediatos para la caracterización de biomasa es una técnica que ha demostrado utilidad al proporcionar resultados cercanos a los obtenidos mediante ensayos normalizados. A su vez mediante los ensayos termogravimétricos fue posible realizar una aproximación a la cantidad de restos de suelo presente en la biomasa de madera de cepas arrancadas que en parte explica su alto contenido de cenizas respecto a otras biomásas lignocelulósicas.

La pérdida de masa durante el proceso representado en las curvas TG, ha permitido establecer las condiciones de pirólisis para la siguiente etapa de este trabajo: ensayos en el reactor de pirólisis escala piloto (RPP). De acuerdo a las curvas TG, la pérdida de masa a partir de aproximadamente los 550°C es mínima a pesar que la temperatura continúe en aumento, por lo que se trabajará en ese valor en la escala piloto. Ya que una mayor temperatura significaría un aumento considerable en la demanda energética del proceso.

En la determinación de los parámetros cinéticos, la aplicación de los métodos aquí propuestos (Flynn - Wall y Vyazovkin) proporciona resultados de energía de activación (E) muy cercanos entre si por lo que el uso de cualquiera de ellos arrojaría resultados válidos y comparables con la bibliografía encontrada sobre el tema.

4.5 Bibliografía consultada

- Aboyade, A.O., Hugo, T.J., Carrier, M., Meyer, E.L., Stahl, R., Knoetze, J.H., Görgens, J.F. 2011. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. *Thermochimica Acta*, **517**(1–2), 81-89.
- Agrawal, R.K., Sivasubramanian, M.S. 1987. Integral approximations for nonisothermal kinetics. *AIChE Journal*, **33**(7), 1212-1214.
- Atkins, P.W. 1994. *Physical Chemistry. 5 ed.* W. H. Freeman and Company, New York.
- Avrami, M. 1940. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.*, **8**, 212-224.
- Babu, B.V., Chaurasia, A.S. 2003. Modeling for pyrolysis of solid particle: kinetics and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, **44**(14), 2251-2275.
- Basu, P. 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory.* Academic Press.
- Bradbury, A.G.W., Sakai, Y., Shafizadeh, F. 1979. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, **23**(11), 3271-3280.
- Braga, R., Melo, D.A., Aquino, F., Freitas, J.O., Melo, M.F., Barros, J.F., Fontes, M.B. 2014. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **115**(2), 1915-1920.
- Branca, C., Iannace, A., Di Blasi, C. 2007. Devolatilization and Combustion Kinetics of Quercus cerris Bark. *Energy & Fuels*, **21**(2), 1078-1084.
- Bridgwater, A.V., Czernik, S., Piskorz, J. 2001. An overview of fast pyrolysis. in: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion.*, (Ed.) A.V. Bridgwater, Blackwell Science, pp. 977-997.
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.-M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., Aymonier, C. 2011. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, **35**(1), 298-307.
- Chen, H.-J., Lai, K.-M., Lin, Y.-C. 2004. Methods for Determining the Kinetic Parameters from Nonisothermal Thermogravimetry: A Comparison of Reliability. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **37**(9), 1172-1178.
- Díaz, I., Rodríguez, M., Arnaiz, C., San Miguel, G., Domínguez, M. 2013. Biomass pyrolysis kinetics through thermogravimetric analysis. in: *Computer Aided Chemical Engineering*, (Ed.) T. Andrzej Kraslawski and Ilkka, Vol. Volume 32, Elsevier, pp. 1-6.
- Doyle, C.D., 1962. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, **5**, 285-292.
- Faravelli, T., Frassoldati, A., Barker Hemings, E., Ranzi, E. 2013. Multistep Kinetic Model of Biomass Pyrolysis. in: *Cleaner Combustion*, (Eds.) F. Battin-Leclerc, J.M. Simmie, E. Blurock, Springer London, pp. 111-139.
- Flynn, J.H., Wall, L.A. 1966. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, **4**(5), 323-328.
- Galwey, A.K., Brown, M.E. 2002. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? *Thermochimica Acta*, **386**(1), 91-98.

- Gao, W., Chen, K., Xiang, Z., Yang, F., Zeng, J., Li, J., Yang, R., Rao, G., Tao, H. 2013. Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry. *Industrial Crops and Products*, **44**(0), 152-157.
- García, A.N., Font, R. 2004. Thermogravimetric kinetic model of the pyrolysis and combustion of an ethylene-vinyl acetate copolymer refuse. *Fuel*, **83**(9), 1165-1173.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource Technology*, **139**(0), 1-4.
- Gómez, N., Rosas, J.G., Cara, J., Martínez, O., Alburquerque, J.A., Sánchez, M.E. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale, in *Journal of Cleaner Production*, 2014, IN PRESS <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.082>
- Idris, S.S., Rahman, N.A., Ismail, K. 2012. Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, **123**(0), 581-591.
- Lanzetta, M., Di Blasi, C. 1998. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **44**(2), 181-192.
- Lv, P., Chang, J., Wang, T., Wu, C., Tsubaki, N. 2004. A Kinetic Study on Biomass Fast Catalytic Pyrolysis. *Energy & Fuels*, **18**(6), 1865-1869.
- López, R., Fernández, C., Gómez, X., Martínez, O., Sánchez, M.E. 2013. Thermogravimetric analysis of lignocellulosic and microalgae biomasses and their blends during combustion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **114**(1), 295-305.
- Ninan, K.N. 1989. Kinetics of solid state thermal decomposition reactions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **35**(4), 1267-1278.
- Parthasarathy, P., Narayanan, K.S., Arockiam, L. 2013. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*, **58**(0), 58-66.
- Phyllis-2. 2014. Database for biomass and waste, Vol. 2, Energy research Centre of the Netherlands.
- Sanchez, M.E., Otero, M., Gómez, X., Morán, A. 2009. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy*, **34**(6), 1622-1627.
- Sanchez-Silva, L., López-González, D., Villaseñor, J., Sánchez, P., Valverde, J.L. 2012. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, **109**(0), 163-172.
- Senneca, O., Chirone, R., Salatino, P., Nappi, L. 2007. Patterns and kinetics of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79**(1-2), 227-233.
- Tsamba, A.J., Yang, W., Blasiak, W., Wójtowicz, M.A. 2007. Cashew Nut Shells Pyrolysis: Individual Gas Evolution Rates and Yields. *Energy & Fuels*, **21**(4), 2357-2362.
- White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L. 2011. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**(1), 1-33.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, **86**(12-13), 1781-1788.

Özveren, U., Özdoğan, Z.S. 2013. Investigation of the slow pyrolysis kinetics of olive oil pomace using thermo-gravimetric analysis coupled with mass spectrometry. *Biomass and Bioenergy*, **58**(0), 168-179.

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

5.1 Introducción

En los procesos de ingeniería relativos a cualquier fase de producción es necesario definir una serie de condiciones que delimiten el proceso, tales como, el origen de la alimentación, las características físico-químicas, las condiciones de trabajo y las propiedades a alcanzar en el producto final.

El estudio desarrollado en el capítulo anterior constituye la base para la definición del material a tratar y su comportamiento bajo el proceso de pirólisis. En este capítulo se presentan los resultados de una serie de ensayos realizados para la producción de un carbonizado (biochar) a partir de la madera de cepas arrancadas (MCA) en un reactor de pirólisis a escala piloto (RPP). Durante el proceso de producción del biochar se llevó a cabo un registro sistemático de variables clave del proceso, tales como: energía consumida, tiempo de operación y temperaturas, para su posterior análisis e interpretación.

A lo largo de la experimentación, se tomaron muestras de los productos obtenidos (gas, líquido y sólido) durante el tratamiento del material. Las distintas muestras se sometieron a una serie de análisis, que se detallarán en los siguientes apartados. Posteriormente, se realizaron balances de materia y energía para estimar la viabilidad de un proceso de pirólisis autotérmico.

Los resultados de los balances de materia y energía se tomaron como base para el diseño y posterior construcción de un pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (PAM) como unidad de demostración. Dicho reactor se utilizó para producir, al igual que el RPP, biochar de forma sostenible, es decir, con un menor consumo de recursos.

Se caracterizaron los carbonizados obtenidos en los dos pirolizadores para evaluar su aplicabilidad de acuerdo a la normativa española sobre fertilizantes orgánicos y los estándares europeos e internacionales específicos para materiales tipo biochar.

5.2 Material y métodos

5.2.1 Descripción del reactor de pirólisis a escala piloto (RPP) y condiciones de trabajo

El Instituto de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Biodiversidad (IRENA) de la Universidad de León, dispone de un reactor de pirólisis a escala planta piloto de horno tubular horizontal para el

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

tratamiento de residuos con bajo contenido en humedad (máximo 15% en peso). Esta planta tiene una capacidad de procesamiento de hasta 15 kg/h dependiendo de la densidad del material a tratar. La alimentación se realiza de forma semi-continua mediante una tolva y un sistema de 2 válvulas que se abren de forma secuencial para evitar la entrada de aire. El reactor se calienta eléctricamente con tres resistencias independientes de 2,8 kW de potencia eléctrica cada una. Cada resistencia dispone de un controlador y un contador de energía que permiten variar la temperatura y registrar la energía acumulada que se proporciona al reactor. La alimentación avanza a lo largo del reactor mediante un tornillo sinfín.

La Figura 5.1 muestra el diagrama del reactor. Los gases y vapores que libera el material al ser degradado termoquímicamente se extraen mediante un ventilador que provoca una ligera depresión en la tubería de conducción (≈ -8 mbar) quemándose posteriormente en una antorcha de gas. En la Figura 5.2 se muestra el RPP en las instalaciones del IRENA.

El reactor dispone de un panel de control que permite variar distintos parámetros del proceso. Para realizar el control se cuenta con elementos de monitorización de temperatura y presión, distribuidos en puntos críticos del reactor, así como la del control de la velocidad de giro del tornillo sinfín.

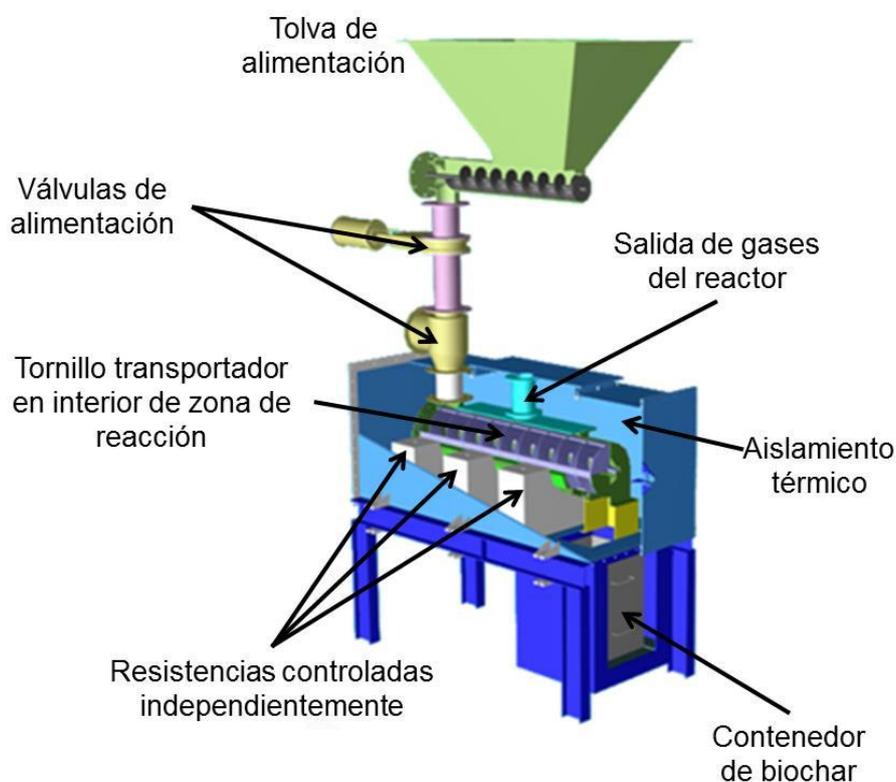


Figura 5.1. Esquema del reactor de pirólisis a escala planta piloto del IRENA

Los parámetros ajustables son: la velocidad y el tiempo de rotación del tornillo sin fin de la tolva de alimentación, el tiempo de apertura de las válvulas de alimentación, la temperatura de trabajo, el tiempo de permanencia del material en el interior del reactor así como el nivel de depresión causado por el ventilador extractor.

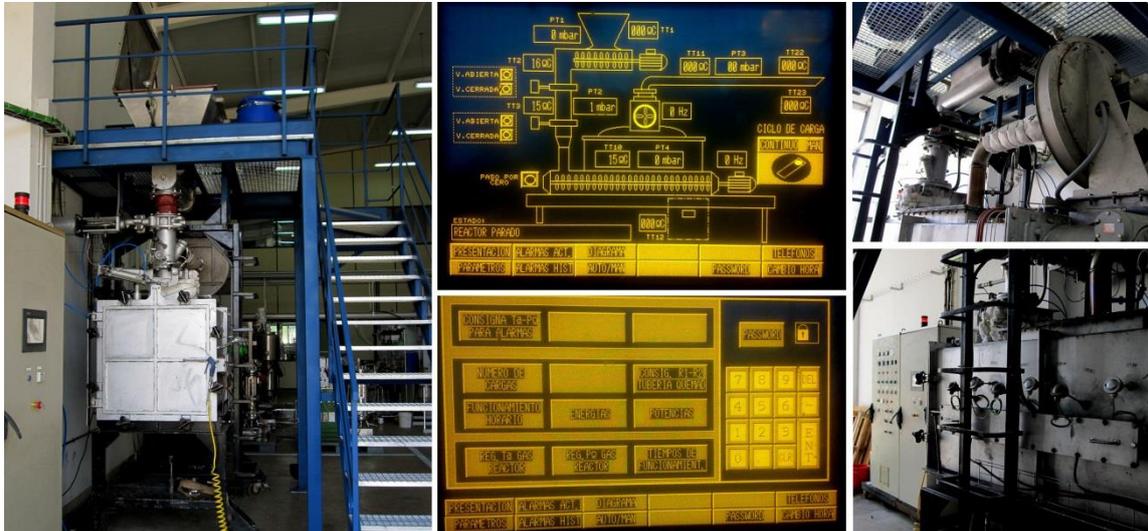


Figura 5.2. Fotografías del reactor de pirólisis a escala planta piloto (RPP) del IRENA

El sistema se puede controlar de forma manual o automática, fijando los puntos de operación requeridos.

Condiciones de trabajo del reactor de pirólisis a escala planta piloto (RPP)

En el Capítulo 4 se presentaron los resultados correspondientes al estudio termogravimétrico. En base a ello se establecieron las condiciones de operación en el reactor de pirólisis a escala planta piloto, que se definieron como: temperatura de trabajo de 550°C y tiempo de residencia del material en el interior del reactor de 15 minutos. Durante el proceso se registraron: la energía consumida, el tiempo de operación, el material tratado y las temperaturas en distintas zonas del reactor, incluyendo: la cámara de pirólisis, la salida del gas, el recipiente del carbonizado y la salida de los vapores condensados.

5.2.2 Descripción del pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (PAM) y condiciones de trabajo

El pirolizador fue diseñado y construido por la empresa Mecanotaf en colaboración con el Instituto de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Biodiversidad (IRENA) de la Universidad de León a partir de los resultados obtenidos durante los ensayos en la planta de pirólisis escala piloto del IRENA. El

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

pirolizador es capaz de trabajar aislado de la red eléctrica porque dispone de un generador acoplado a su arquitectura y no requiere de infraestructuras especiales para su funcionamiento. Está formado por dos cámaras en posición vertical concéntricas. La cámara interior conforma la zona de pirólisis, y la cámara externa es la zona de combustión de los gases y vapores condensables liberados durante la descomposición térmica de la biomasa en la zona de pirólisis. El calor generado en la cámara de combustión se transmite a la biomasa a través de las paredes metálicas de la cámara de pirólisis. En la Figura 5.3 se muestra un diagrama básico y la identificación de sus principales componentes.

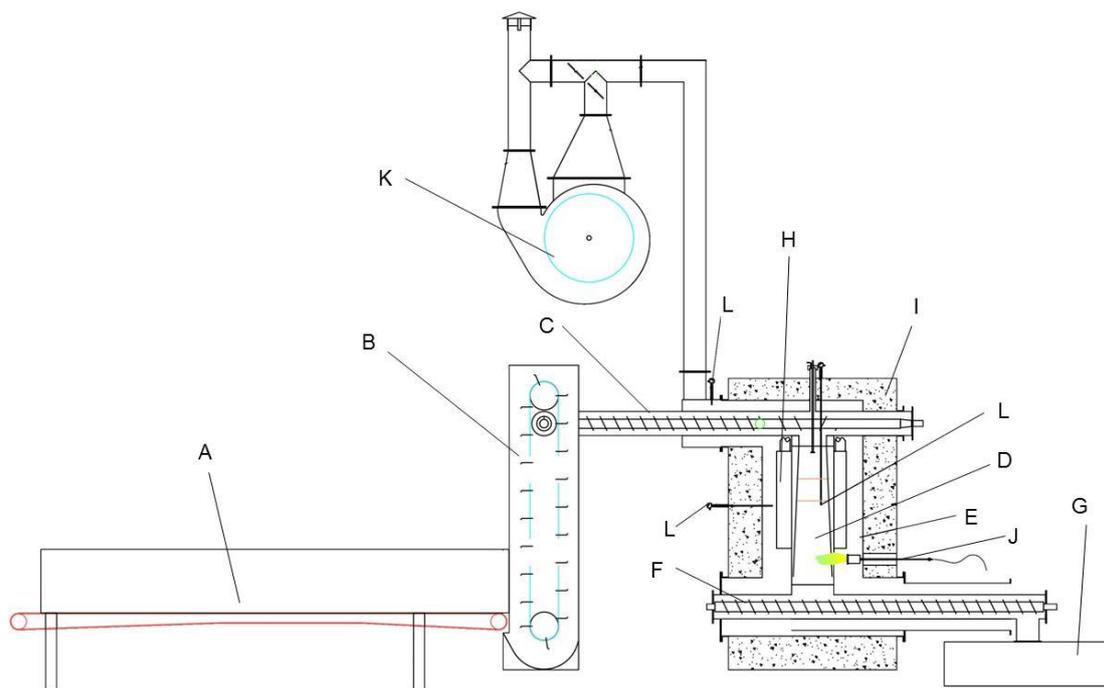


Figura 5.3. Diagrama básico del reactor térmicamente autosostenible y móvil diseñado por Mecanotaf S.A. e IRENA.

Las partes del reactor mostradas en la Figura 5.3 son: A) cinta transportadora, B) elevador de canchales, C) tornillo sinfín de alimentación, D) cámara de pirólisis, E) cámara de combustión, F) tornillo sinfín de extracción de carbonizado, G) depósito de carbonizado, H) conductos de gases y vapores a zona de combustión, I) material refractario, J) quemador de gas para ciclo de calentamiento, K) extractor de gases de combustión, L) termopares para control de temperatura

El pirolizador es térmicamente autosostenible trabajando a régimen estacionario. Para alcanzar las condiciones de régimen es necesario el uso de gas propano para el calentamiento inicial del equipo. La alimentación se realiza una vez alcanzada la temperatura objetivo en la cámara de pirólisis, de esta manera, el material inicia la descomposición térmica liberando gases, que a continuación, son quemados en la cámara de combustión. Alrededor de 10 minutos después de

haber iniciado la alimentación del material, el suministro de gas propano se detiene, comenzando la operación en modo autotérmico. La combustión de los gases de pirólisis se mantiene debido a la alta temperatura en la cámara de combustión, y por la continuidad en la degradación térmica del material en la cámara de pirólisis, proporcionando un flujo constante de gas.

El sistema de alimentación de biomasa a la zona de pirólisis se inicia con la carga del material en una cinta transportadora que lo conduce hasta un elevador de canjilones. Éste lo deposita en un tornillo sinfín que introduce el material en la parte superior del pirolizador. El material termina de carbonizarse cuando llega a la parte inferior de la cámara de pirólisis donde otro tornillo sinfín lo conduce hasta el depósito donde se dejará enfriar. La Figura 5.4 muestra el pirolizador remolcado por un tractor (imagen superior) y en un viñedo (imagen inferior). La capacidad de tratamiento es de 50 a 60 kg/h de madera de cepas arrancadas, pudiendo trabajar a temperaturas de entre 500 y 700 °C y proporcionar un rendimiento producción de biochar de entre 25 y 30% en peso del material alimentado.



Figura 5.4. Pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (PAM) en un viñedo

5.2.2.1 Condiciones de trabajo del pirolizador térmicamente autosostenible y móvil

La temperatura media de trabajo del reactor durante los ensayos de producción de biochar de MCA fue de $754 \pm 52^{\circ}\text{C}$ y $728 \pm 53^{\circ}\text{C}$ en la cámara de combustión y de pirólisis, respectivamente. La temperatura de los gases de combustión medida en la salida de la chimenea fue de 310°C . En cuanto a la capacidad de tratamiento de material, se alcanzó un caudal medio de alimentación de 55 kg/h. Sin embargo, el caudal cambia en función de las características del material alimentado

como son el tamaño de partícula y su densidad. Se estableció un tiempo de residencia del material en el reactor de 20 minutos.

5.2.3 Material a pirolizar

El material utilizado para los ensayos en el reactor de pirólisis a escala piloto y en el pirolizador autosostenible y móvil ha sido la madera de cepas arrancadas (MCA) procedentes de viñedos de la industria vitivinícola. Los viñedos están ubicados en Pacs del Penedés, Barcelona (coordenadas UTM: 31 T 388984 4579637) y pertenecen a Bodegas Torres S.A. El tipo de suelo de estos viñedos es del tipo franco arenoso, con un contenido del 60,50% de arenas, 26,15% de limos y 13,35% de arcillas.

El material se sometió a un proceso de pretratamiento de reducción de tamaño mediante trituración en un molino de martillos. De esta forma, se alcanza el rango de tamaños de partícula admisible para la alimentación de la planta piloto (entre 30-50mm de diámetro y 20-40mm de largo aproximadamente).

Se tomó una muestra representativa del material de acuerdo a la norma UNE-EN 14780:2012 para su posterior caracterización. La caracterización completa del material (análisis inmediato, elemental y poder calorífico) se encuentra en la sección de resultados (Tabla 5.2).

La madera de cepas arrancadas para los ensayos en el PAM no se sometió al proceso de pretratamiento de trituración, solamente se realizó un proceso de cribado con paso de malla de 100 mm para evitar la alimentación de partículas superiores a dicho tamaño.

5.2.4 Montaje de toma de muestras en el reactor de pirólisis escala piloto (RPP)

Durante los ensayos en el RPP, se recolectaron muestras de los tres co-productos de la pirólisis: gas, líquido y sólido.

El sistema de toma de muestras de gas incluye un sistema de condensación de vapores. El sistema consta de un burbujeador y dos tubos en “U” interconectados, estos últimos rellenos de anillos Raschig. Los tres elementos se mantienen a 0 °C mediante un baño de hielo. Para compensar la depresión que provoca el extractor de gases del reactor se utiliza una bomba de vacío que conduce la corriente gaseosa a través de los condensadores y hasta la botella de muestreo donde se recoge el gas para su análisis mediante cromatografía de gases. En la Figura 5.5 se muestra el esquema del sistema utilizado para la toma de muestras. La muestra de fracción líquida se recoge

del contenedor de condensados en la sección impulsora del extractor de gas una vez finalizado el ensayo. La muestra de sólidos se obtiene del contenedor donde se recoge el carbonizado (biochar) una vez enfriado para evitar su autoignición.

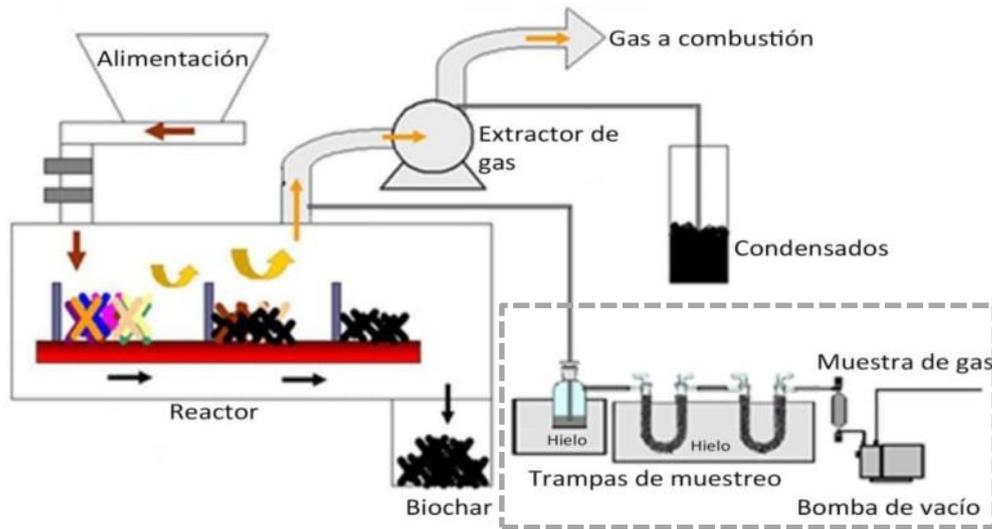


Figura 5.5. Esquema del PPR y el sistema para muestreo de líquidos y gases acoplado al reactor de pirólisis (en el recuadro discontinuo)

5.2.5 Técnicas analíticas

En los siguientes apartados se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los productos obtenidos de la pirólisis de MCA en el reactor de pirólisis escala piloto. En el caso del pirolizador autosostenible y móvil, solo se recogen muestras del carbonizado siendo únicamente aplicables las técnicas analíticas para muestras sólidas.

5.2.5.1 Análisis de muestras sólidas

Tanto el material inicial como el sólido carbonizado (biochar) se sometieron a los siguientes ensayos analíticos.

5.2.5.1.1 Análisis inmediato

Mediante este análisis se determina el contenido de humedad, materia volátil, cenizas y, por diferencia se obtiene el carbono fijo. Los resultados se expresan en porcentaje másico.

El análisis se llevó a cabo de acuerdo a las normas UNE-EN 14774-1:2010, UNE-EN 15148:2010 y UNE-EN 14775-2010 para humedad, materia volátil y cenizas respectivamente.

5.2.5.1.2 Análisis elemental

El análisis elemental permite determinar los principales elementos de los que está formada la muestra, Carbono (C), Hidrógeno (H), Nitrógeno (N), Azufre (S) y, por diferencia, el Oxígeno (O).

Para la determinación de C, H y N se utilizó el equipo LECO CHN-600 de acuerdo a la norma ASTM 5373, el azufre total se determinó en un analizador LECO SC-132 siguiendo la norma ASTM 4239.

5.2.5.1.3 Poder calorífico

La determinación del poder calorífico se llevó a cabo en un equipo LECO AC-300 en condiciones adiabáticas de acuerdo a la norma UNE-EN 14918:2011.

5.2.5.2 Análisis de fracción gaseosa

Análisis cromatográfico. Las muestras de gas se analizaron mediante cromatografía de gases en un equipo HP 5890 Series II.

El análisis de hidrocarburos (C_xH_y), se realizó a través del cambio en la conductividad de llama (FID detector de ionización en llama) con una columna semicapilar HP-AL/S de 50 m. El patrón de calibración para estos compuestos es una mezcla de 82,28% CH_4 , 9,37% etano, 2,92% N_2 , 1,99% CO_2 , 2,53% Propano, 0,20% iso-butano, 0,40% n-butano, 0,10% iso-pentano, 0,11% n-pentano, 0,10% n-hexano.

Gases permanentes: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 y CO , se analizaron mediante un detector de conductividad térmica (TCD) previo paso por una columna empaquetada de exclusión molecular (5Å). El patrón de calibración utilizado fue una mezcla en He de: CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 y CO todos ellos al 5%.

Detección de CO_2 se utilizó una columna empaquetada, (Chromosob 102), específica para esta sustancia, con el detector TCD. El patrón de calibración fue una mezcla en helio de: 5% CO_2 , 4% H_2 , 5% CH_4 , 5% N_2 , 5% CO , 1,98% O_2 .

Una vez determinada la proporción de los componentes identificados en la mezcla, el poder calorífico y densidad se calcularon conforme a la norma UNE-EN-ISO 6976.

5.2.5.3 Análisis de fracción líquida

Los líquidos obtenidos presentaron dos fases, distinguiéndose una fase ligera y una fase pesada, que se separaron por decantación. Las muestras de la fracción líquida se sometieron al ensayo elemental y de poder calorífico descritos en el apartado 5.2.5.1. Puesto que en este trabajo el

interés en la fracción líquida de los productos de pirólisis se centra en su efecto energético al sistema térmicamente autosostenible, la identificación de los compuestos de los que está formada quedan fuera de los objetivos de análisis.

5.2.6 Balance de materia-energía del proceso de pirólisis en el reactor a escala piloto (RPP)

Los balances de materia y energía son una herramienta de la ingeniería de procesos que permite contabilizar flujos de materia y energía entre un proceso y su entorno o en una serie de procesos. Como resultado del balance de materia-energía, se obtendrá el flujo másico de productos de pirólisis y las necesidades energéticas del proceso.

Para realizar el balance de masa se contabilizó la producción de biochar y líquidos obtenidos. La cantidad de gas se estimó por diferencia a partir de las otras dos fracciones.

Una vez determinada la distribución de fracciones y conociendo la energía disponible en cada una de ellas, se pueden realizar los cálculos correspondientes al balance de energía. El registro de los distintos parámetros de funcionamiento del reactor permitió determinar las necesidades energéticas del sistema para el tratamiento de la MCA. En base a la energía contenida en las fracciones gaseosa y líquida se pretende determinar si ésta es suficiente para proporcionar energía a un sistema térmicamente autosostenible. El producto carbonizado (biochar) queda excluido de un uso energético ya que es el producto buscado y se aplicará al suelo como enmienda.

La energía contenida en cada una de las fracciones expresada por kg de material tratado se estima mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Energía}_{a,b,c} = \eta_{a,b,c} * PCI_{a,b,c} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde:

a,b,c,= fracciones gaseosa, sólida y líquida

η = rendimiento de las fracciones

PCI= poder calorífico inferior de las fracciones

El calor que pierden las fracciones al enfriarse también se considera en el balance de energía del proceso y se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{perdido} = \sum_{i=1}^n m_i * Cp_i * \Delta T_i$$

Donde:

$Q_{perdido}$ = Calor perdido por el enfriamiento de los productos de pirólisis

El subíndice “i” representa cada uno de los productos de interés para determinar el total de calor perdido por enfriamiento.

m = Masa

Cp = Calor específico

ΔT = Cambio de temperatura, desde la temperatura de interés hasta la de referencia

De igual forma, se consideró el calor sensible de la condensación del agua de la fase ligera de la fracción líquida.

5.2.7 Caracterización de la fracción sólida (carbonizado) como biochar

Se describen a continuación los ensayos empleados en la caracterización del carbonizado de MCA producido en el reactor de pirólisis a escala piloto (RPP) y en el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (PAM).

5.2.7.1 Caracterización del carbonizado como fertilizante orgánico

Con la finalidad de verificar la viabilidad del uso del carbonizado obtenido a partir de la pirólisis de MCA en la planta piloto, fue necesario determinar una serie de parámetros siguiendo las recomendaciones del Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes (BOE, 2013). Los parámetros analizados se describen a continuación haciendo referencia al método empleado en su determinación.

pH y conductividad eléctrica (C.E.). Para estas determinaciones se preparó una suspensión de biochar en agua (1:10 p/v). La medida del pH se realizó con un pH-metro CRISON GLP22 y la lectura de conductividad se obtuvo mediante un conductivímetro WTW LF330, ambos previamente calibrados.

Carbono orgánico por DQO en carbonizado. Para su determinación se siguió el método de Walkley-Black modificado. Una muestra de 125 mg fue digerida en 7 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,25 N y 20 ml de H_2SO_4

durante 120 minutos a 150°C. El exceso de dicromato de potasio fue valorado en un titulador Metrohm 862 Compact Titrator.

Nitrógeno orgánico: Se aplicó el método Kjeldahl mediante el cual, la muestra se digiere con ácido sulfúrico transformándose el N en sulfato amónico. Posteriormente se destila en medio alcalino en una unidad de destilación KJELTEC SYSTEM 1030 (Tecator) y por último se realiza una valoración con ácido bórico.

Nitrógeno amoniacal: Se llevó a cabo una extracción del nitrógeno amoniacal con cloruro potásico, el extracto fue filtrado y medido en un pH ionómetro 692 de METROHM S.A., con un electrodo de ión selectivo de amonio No 133/1e y una sonda de temperatura.

Nitrógeno nítrico: Los nitratos se extraen de la muestra con una solución saturada de sulfato de calcio y se determinan mediante la lectura de la segunda derivada en un espectrofotómetro UV-visible modelo BECKMAN DU 640.

Carbonatos: La determinación de carbonatos se realizó mediante la técnica del calcímetro de Bernard a presión y temperatura constantes.

Fósforo: Para su determinación se siguió el método de Olsen-Watanabe. El fósforo fue extraído de la muestra con bicarbonato sódico a un pH aproximadamente constante de 8,5 y posteriormente la absorbancia del extracto fue medida en un espectrofotómetro modelo BECKMAN DU 640, a una longitud de onda de 882 nm.

Calcio, Magnesio, Potasio, Sodio, Hierro, Manganeso, Cobre, Zinc, Boro, Cadmio, Cromo, Mercurio, Níquel y Plomo. Se realiza inicialmente una digestión húmeda de la muestra y posteriormente la lectura en ICP-AES. La cual es una técnica que permite detectar trazas de metales en solución mediante la inyección de una muestra líquida en un plasma de gas argón contenido en un campo magnético. Los elementos en la muestra se excitan y los electrones emiten energía en su longitud de onda característica cuando regresan a su estado previo de energía. Entonces la luz emitida es medida por espectrometría óptica.

Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs). Los 16 PAHs prioritarios de la Agencia de protección al medioambiente de los Estados Unidos (US EPA) citados a continuación: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz [a] antraceno, criseno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, indeno [1,2,3-c,d] pireno, dibenzo [a, h] antraceno y benzo [g, h, i] perileno, se determinaron en el laboratorio Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg, Alemania) siguiendo la normativa DIN EN 15527. El protocolo seguido se describe

brevemente a continuación: en primer lugar, extracción de PAHs por reflujo caliente con tolueno durante dos horas, y posteriormente analizados en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

5.2.7.2 Estabilidad del carbono, determinación por oxidación acelerada

Para determinar el carbono estable, es decir la cantidad del carbono presente en el biochar que es altamente resistente a la degradación por la actividad orgánica del suelo, se empleó una técnica de oxidación acelerada. La técnica consiste en tratar 0,1 g de carbono (el peso de la muestra varía en función del contenido de carbono) presente en el biochar con 7 ml de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%, la suspensión se mantiene en estufa a 80°C durante 48 horas y después se seca la muestra a 105°C durante 12 horas. El cambio de peso de la muestra después de la oxidación debe ser registrado. La muestra oxidada debe ser analizada nuevamente para determinar el contenido de carbono post-oxidación. El cambio de peso de la muestra de biochar y la disminución del contenido de carbono en la muestra se utilizan para calcular el carbono remanente, el cual es el carbono estable del biochar (Cross & Sohi, 2013). Los ensayos se realizaron por triplicado.¹

5.2.7.3 Carbono de rápida degradación (carbono lábil) del biochar

Una parte del carbono presente en el biochar es susceptible de sufrir una rápida degradación en el suelo, esta cantidad de carbono se conoce como carbono lábil. Dicha degradación puede ser resultado de la actividad microbiana presente en el suelo. Para determinar la cantidad de carbono que se pierde por este motivo, el biochar se somete a un ensayo de incubación. A una muestra de biochar se le agrega un inóculo preparado a partir de una muestra de suelo en un matraz cerrado, dentro del matraz se incluye además un recipiente con cal sodada, absorbiendo ésta el dióxido de carbono resultante de la respiración microbiana. La muestra se mantiene a 30°C durante un periodo de 2 semanas, al cabo de las cuales se registra la variación del peso de la cal sodada, el cual se utiliza en los cálculos para la determinación del carbono transformado en CO₂ (Cross & Sohi, 2011). Los ensayos se realizan por cuadruplicado para cada muestra y un blanco por cada

¹ Ensayos realizados por el autor durante una estancia de investigación en el centro de investigación del biochar del Reino Unido (UKBRC) de la Universidad de Edimburgo, Escocia.

cuatro réplicas. La finalidad del blanco es eliminar el CO₂ que no proviene del carbono de la muestra. En la Figura 5.6 se muestran los matraces empleados para el ensayo de determinación del carbono lábil, la que se observa el vial con la cal sodada utilizada para captar el CO₂ generado por la actividad de los microorganismos del suelo.²



Figura 5.6. Fotografías del biochar durante los experimentos de incubación

5.2.7.4 Análisis superficial del biochar

La interacción del biochar en el suelo está condicionado por sus propiedades físicas como pueden ser su porosidad y densidad, estas características pueden modificar los procesos hidrológicos del suelo debido a la capacidad del biochar para retener agua y mantenerla disponible para las plantas (Brockhoff et al., 2010). Estas dos características también influyen en la capacidad del biochar para facilitar espacio físico para el desarrollo de microorganismos y resguardarlos de depredadores (Warnock et al., 2007), con la consecuente accesibilidad a sustratos y nutrientes controlados por estos microorganismos, y que forman parte de ciclos geoquímicos del suelo (Brewer et al., 2014). Cuando el biochar se encuentra mezclado en el suelo, su influencia sobre las características físicas del sistema puede ser significativa modificando el área superficial, textura y densidad entre otros. Estos efectos pueden tener impacto en el desarrollo de las plantas debido a la profundidad de penetración de las raíces y la disponibilidad de agua y aire a dicha profundidad.

Existe evidencia de que bajo ciertas circunstancias el biochar puede ser arrastrado. Es por ello que la densidad y porosidad del biochar tienen influencia en su movilidad en el medio ambiente,

² Ensayos realizados por el autor durante una estancia de investigación en el centro de investigación del biochar del Reino Unido (UKBRC) de la Universidad de Edimburgo, Escocia.

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

puesto que materiales con una densidad inferior a la del agua flotarían y serían fácilmente transportados en terrenos inclinados, incluso en pendientes pequeñas (Major et al., 2010; Rumpel et al., 2009; Rumpel et al., 2006).

Existen tres categorías de poros, micro-, meso- y macroporos, así como distintas técnicas disponibles para su caracterización. En la Figura 5.7 se presentan los rangos de tamaño de poros, las técnicas analíticas para su caracterización y algunas interacciones y fenómenos fisicoquímicos que se presentan en los poros en función de su tamaño.

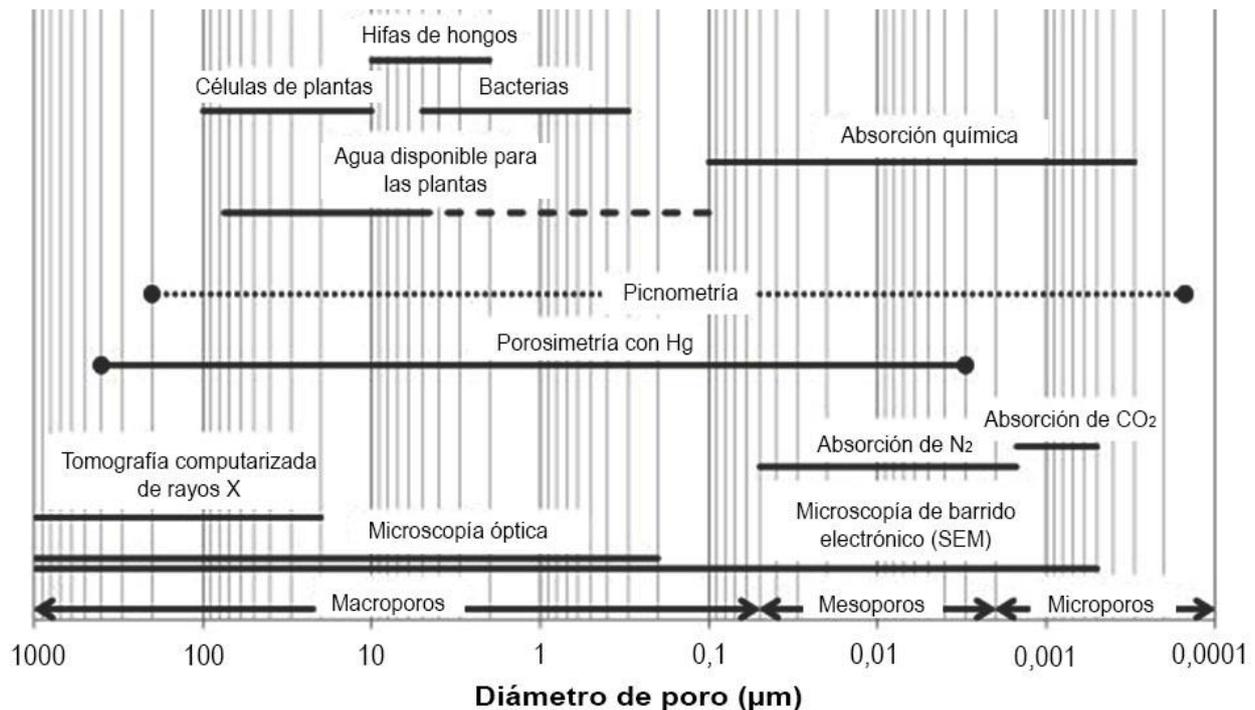


Figura 5.7. Rango de tamaños de poros, técnicas de caracterización e interacciones fisicoquímicas relevantes del biochar con el suelo y medio que lo rodea

Una caracterización precisa de la estructura porosa del biochar y su distribución de tamaños resulta compleja debido a que el tamaño de poros implica por lo menos cinco órdenes de magnitud. Estos tamaños van desde ranuras por debajo del nanómetro, hasta poros de orden de magnitud de decenas de micrómetros resultantes de estructuras celulares parcialmente conservadas después del carbonizado. Es por ello, que no existe una técnica única capaz de medir de forma precisa el volumen de poros a lo largo de todos los rangos de los mismos (Brewer et al., 2014).

Los microporos (poros <2nm de diámetro) tienen una fuerte influencia sobre el área total de superficie y son los responsables de la alta capacidad para absorber moléculas pequeñas tales como gases y solventes comunes. Los mesoporos son aquellos con un diámetro interior en el

intervalo entre 2 nm y 50 nm, y los macroporos aquellos con diámetro interno mayor a 50 nm. Los biocharres generados a presión atmosférica y con velocidades lentas de calentamiento presentan principalmente una alta formación de microporos, mientras que aquellos con altas velocidades de calentamiento presentan una alta proporción de macroporos como resultado de la fusión de estructuras (Cetin et al., 2004).

En cuanto a los mesoporos presentes en el biochar, estos son importantes en procesos de adsorción líquido-sólido, haciendo de éste un material elegible para aplicaciones de adsorción de gases y líquidos. En la Figura 5.8 se muestran los distintos tipos de volúmenes que se pueden determinar en partículas porosas. El color negro en el recuadro de características de las partículas representa el volumen de la partícula, donde A es el volumen que ocupa la envoltura, B el volumen aparente o de esqueleto y C el volumen verdadero o absoluto

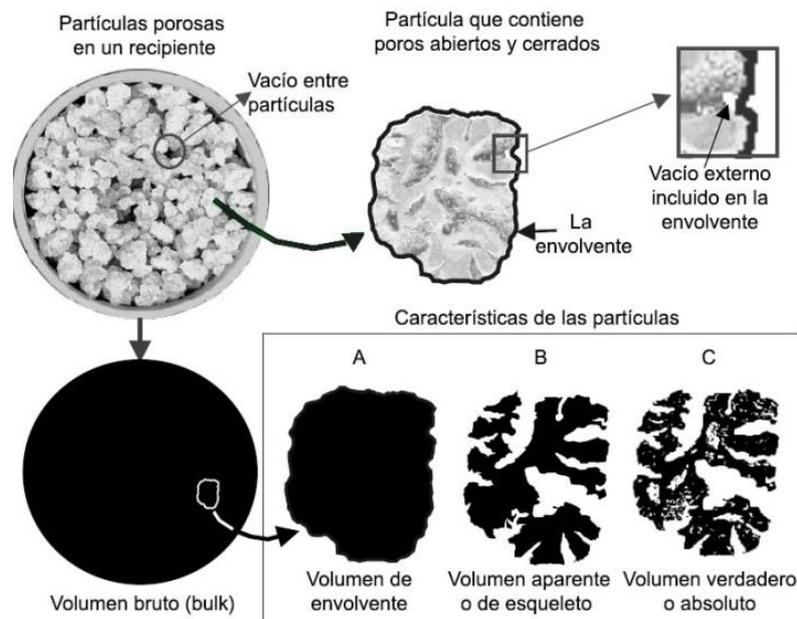


Figura 5.8. Distintos tipos de volúmenes que se pueden determinar para partículas porosas Adaptado de "Volume and Density Determinations for Particle Technologists" de Micrometrics Instrument Corp. (16/02/2001) (http://www.particletesting.com/Repository/Files/density_determinations.pdf)

Para determinar las características superficiales del biochar se emplearon distintas técnicas que a continuación se describen brevemente. El análisis superficial se realizó en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC) en Oviedo, España.

Los análisis realizados fueron los siguientes:

Densidad del esqueleto (Picnometría con helio). La densidad del esqueleto es la masa de la muestra dividida por el volumen del esqueleto. Siendo el volumen del esqueleto el volumen

ocupado por la muestra sólida (los poros inaccesibles al He pueden aumentar el valor del volumen ocupado). Se utilizó un equipo Micromeritics modelo: AccuPyc 1330 para la medida de la densidad del esqueleto de sólidos utilizando He como fluido picnométrico. Este analizador permite la caracterización de muestras sólidas y semisólidas.

Área de Superficie BET. El método de Brunauer–Emmett–Teller desarrollado en 1938 es el método más utilizado para la determinación de la superficie específica de sólidos porosos. El método se aplica a los datos obtenidos mediante isothermas de adsorción de N₂ a -196°C (77 K) proporcionando una primera caracterización de sólidos porosos a partir del cálculo de la capacidad de adsorción de la monocapa. Los ensayos se realizaron en un equipo Micromeritics modelo: ASAP 2420.

Análisis de microporos. La determinación el volumen (W_{O,CO_2}), tamaño medio (L_{O,CO_2}) y el área superficial de los microporos (S_{mi}) se llevó a cabo mediante el tratamiento de las isothermas de adsorción de CO₂ a 0°C (273 K) obtenidas en un equipo Micromeritics modelo: Tristar 3020.

Análisis de macroporos. La porosimetría por inyección de Hg es una técnica utilizada en la caracterización del sistema macroporoso de los materiales. Se basa en la aplicación de presión forzando la entrada del mercurio en el entramado poroso del sólido. Esta técnica se utiliza en el estudio de materiales que presentan macroporos pudiendo llegar a medir poros de tamaño de hasta 6nm; con este análisis se determina el área, el volumen de macroporos y se calcula la distribución de la porosidad del material. Los ensayos se realizaron en un equipo Micromeritics modelo: Autopore IV 9500.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Caracterización de la madera de cepas arrancadas

En la Figura 5.9 se muestra la MCA después de la reducción de tamaño de partícula de acuerdo a las especificaciones para la alimentación a la planta piloto, en la esquina superior izquierda se muestra el material en tamaño que fue recibido, en la esquina superior derecha se observa una muestra del material una vez reducido de tamaño. En la parte inferior se observa el cribado de una submuestra y las distintas fracciones separadas en paquetes. A partir de una muestra representativa se determinó el material distinto a la MCA, los resultados se presentan en la Tabla 5.1.



Figura 5.9. Madera de cepas arrancadas

El material (distinto a la madera) se eliminó manualmente en la carga de la tolva de alimentación de la planta piloto durante los ensayos, a excepción de los restos de suelo que por ser arenoso no fue posible eliminarlo.

Tabla 5.1. Materia distinta a madera de cepas arrancadas de una muestra de MCA y su densidad aparente en condiciones de material tal cual es recibido, (cantidad de suelo calculada en el capítulo 4)

Materia distinta a MCA	% peso (base seca)
Suelo (arenilla)	8,89
Piedras	1,80
Alambres	1,30
Plástico	0,10

La cantidad de suelo se determinó en el capítulo cuatro en base a los análisis termogravimétricos de muestras de MCA y MCA limpias. También se realizó un análisis de distribución de tamaño de partículas con los siguientes tamaños de cribas: 19,05 mm (3/4 in), 10 mm, 8 mm, 4 mm, 2 mm y 1 mm. La distribución de partículas en dichos rangos se muestra en la Figura 5.10, de donde se puede inferir que la mayor proporción de tamaños de partícula está en el rango de entre 10 y 19,05 mm con un 35,21% de la muestra total.

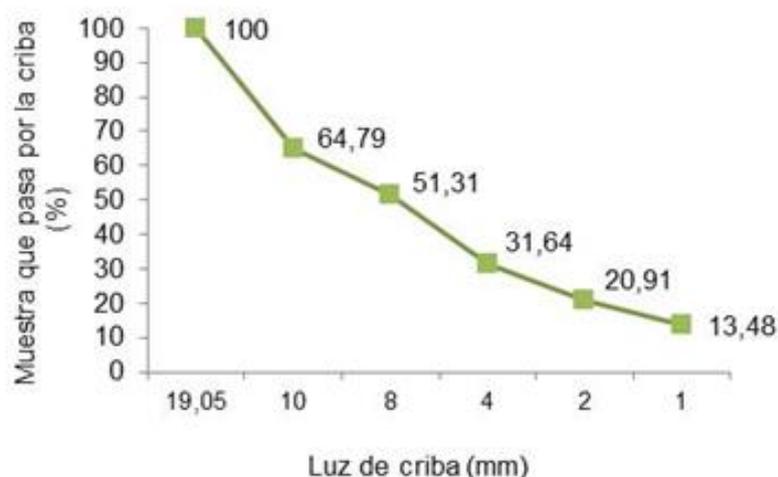


Figura 5.10. Distribución de partículas en milímetros de una muestra representativa de MCA

Además de las anteriores características físicas de la MCA, se realizaron ensayos químicos de la misma. Los resultados de la caracterización química del material a tratar se presentan en la Tabla 5.2, se han incluido a su vez algunos ejemplos de biomasa lignocelulósica encontrados en la base de datos Phyllis2 (2014) para su comparativa.

Tabla 5.2. Caracterización química de la madera de cepas arrancadas (MCA) y de otros materiales de la base de datos Phyllis2

	MCA	Ramas de olivo (#3347) [‡]	Poda de almendro (#1219) [‡]	Madera de Roble (#106) [‡]	Madera de Viña (#3285) [‡]
	Valor ± DE				
Humedad (%)	9 ± 0,50	13,83	nd	11,9	nd
Volátiles ^a (%)	70,8 ± 1,20	81,37	76,83	80,1	66,8
Cenizas ^a (%)	13,35 ± 1,66	2,23	1,63	3,31	8,61
Carbono fijo ^{a,c} (%)	15,86 ± 0,45	16,4	21,54	16,59	24,07
Carbono ^b (%)	48,38 ± 1,09	48,77	52,15	50,55	50,31
Nitrógeno ^b (%)	0,4 ± 0,10	0,58	0,67	0,42	1,17
Hidrógeno ^b (%)	5,44 ± 0,43	5,98	5,38	6,04	5,56
Azufre ^b (%)	0,1 ± 0,06	<0,05	0,01	0,07	0,09
Oxígeno ^{b,c} (%)	45,68 ± 1,30	44,55	41,58	42,89	42,87
PCS (MJ/kg)	16,51 ± 0,32	16,3	20,01	16,95	nd
PCI (MJ/kg)	15,09 ± 0,01	14,85	18,86	15,53	18,29

^a base seca

^b base seca libre de cenizas

^c calculado por diferencia

[‡]Referencia en Phyllis2 database

DE.- desviación estándar (n=3)

La principal diferencia de la MCA es la cantidad de cenizas que presenta comparada con las otras biomásas recogidas en la Tabla 5.2. En el capítulo 4 se ha determinado la cantidad de cenizas de

una muestra de MCA limpia, 4,90% base seca, y la cantidad de suelo en la muestra, 8,89% base seca, que repercute en una cantidad de cenizas aparente en la MCA mayor al contenido atribuible a la madera de cepas. Aún así, la madera de viñas encontrada en la base de datos Phyllis2 (2014) tiene un contenido de cenizas superior, 8,81% frente a un valor promedio de 2,4% del resto de biomasa lignocelulósicas de la tabla. Al no contar con información acerca de proceso de limpieza o selección de la madera de viña, resulta imposible averiguar si esta biomasa contiene un alto contenido de cenizas o es debido a material inerte en la muestra como es el caso de la MCA de este estudio.

Los valores de carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y oxígeno determinados mediante el análisis elemental son muy cercanos a los de otras biomasa lignocelulósicas encontrados en bibliografía.

5.3.2 Consumo energético del reactor de pirólisis a escala piloto

Los registros de energía y cantidad de material tratado durante los ensayos se utilizaron para calcular el consumo de energía de la planta piloto por kilogramo de MCA. En la Tabla 5.3 se presentan los datos de energía requerida para tratar 1 kg de MCA. Los ensayos para el registro de datos se escogieron aleatoriamente durante el periodo de producción de biochar.

Tabla 5.3. Energía consumida por la planta piloto de pirólisis por kilogramo de MCA tratado

Ensayo	Energía consumida en operación MJ	Material procesado kg	Energía consumida MJ/kg
A	77,80	28,77	2,70
B	54,86	19,72	2,78
C	85,86	29,31	2,93
D	81,83	29,36	2,79
E	84,46	30,92	2,73
Promedio			2,79
DE			0,09

DE: desviación estándar (n=5)

La cantidad de energía requerida para tratar 1 kg de MCA en función de la energía originalmente contenida en el material, es uno de los factores clave para la evaluación de un sistema térmicamente autosostenible. En la bibliografía existen referencias de este porcentaje de energía que van desde un 6 hasta un 15% del PCS (Crombie & Mašek, 2014; Daugaard & Brown, 2003; Gronnow et al., 2013; Yang et al., 2013). La energía consumida en el tratamiento de la MCA en la planta piloto es la cantidad de energía mínima que se debe obtener, sin fuentes externas, durante el funcionamiento de la planta a régimen para lograr un sistema térmicamente autosostenible; y

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

en este caso tiene un valor medio de 2,79 MJ/kg, lo cual representa aproximadamente el 17,25% del PCS del residuo o el 18,49% del poder calorífico inferior (PCI) de la biomasa. El PCI es el realmente utilizable en sistemas de combustión sin recuperación del calor de condensación del vapor de agua (como son la mayoría de las cámaras de combustión).

Para evaluar la viabilidad del sistema en modo autotérmico, se hará uso de la energía contenida en las fracciones gaseosa y líquida mediante su combustión.

5.3.3 Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos

Se eligieron de forma aleatoria los rendimientos de una serie de ensayos del proceso productivo. La Figura 5.11 muestra el seguimiento de los rendimientos de los productos de pirólisis durante los ensayos.

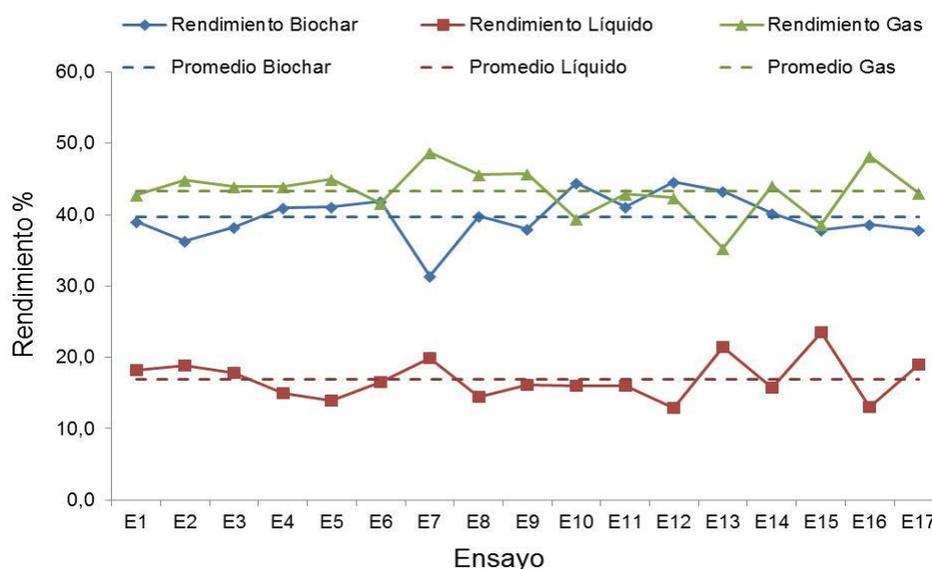


Figura 5.11. Gráfica de rendimientos de productos de pirólisis para distintos ensayos de producción de biochar

Observando las series se pueden encontrar los efectos de la variación de los rendimientos de los productos sólidos y líquidos sobre el valor calculado de rendimiento de gas. A mayor rendimiento de sólido y líquido la cantidad de gas es menor. Un mayor rendimiento de líquidos tendería a reducir el del gas, sin embargo el rendimiento de sólidos puede ser disminuido y en consecuencia aumentar el rendimiento de gas sin disminución de los líquidos. El rendimiento de sólidos puede ser afectado por diversos factores (variaciones transitorias de presión y temperatura en el interior del reactor, heterogeneidad de la alimentación y otros) uno de los más influyentes en este caso es la heterogeneidad de la alimentación, como ya se ha comentado anteriormente el material no se ha limpiado ni seleccionado en profundidad así que hay restos de suelo presente. Los

rendimientos promedio de los productos de pirólisis fueron del 43% ($\pm 3,25$), 40% ($\pm 3,11$) y 17% ($\pm 2,83$) para el gas, biochar y líquido, respectivamente.

5.3.4 Caracterización de la fracción gaseosa

En la Tabla 5.4 se recogen los resultados normalizados de las especies gaseosas identificadas y cuantificadas mediante cromatografía gaseosa. Durante el proceso de pirólisis los gases generados de forma más abundante fueron CO, CO₂, hidrocarburos ligeros (hasta cadenas de 6 carbonos) e hidrógeno (H₂).

Tabla 5.4. Composición de la fracción gaseosa de la pirólisis de MCA en la planta piloto, poder calorífico superior (PCS), inferior (PCI) y densidad a 0 y 25 °C de temperatura de referencia

Compuesto	Fórmula	% vol.
Metano	CH ₄	14,07
Etano	C ₂ H ₆	1,51
Propano	C ₃ H ₈	0,20
n-butano	C ₄ H ₁₀	0,02
2-metilpropano	C ₄ H ₁₀	0,01
n-pentano	C ₅ H ₁₂	0,01
2-metilbutano	C ₅ H ₁₂	0,01
n-hexano	C ₆ H ₁₄	0,01
Etileno	C ₂ H ₄	2,42
Propileno	C ₃ H ₆	1,13
Hidrógeno	H ₂	9,53
Monóxido de carbono	CO	25,67
Oxígeno	O ₂	0,55
Dióxido de carbono	CO ₂	28,05
Nitrógeno	N ₂	16,81
Total		100
PCS a 0°C/25°C (MJ/kg)		9,7 / 10,57
PCI a 0°C/25°C (MJ/kg)		8,98 / 9,80
Densidad a 0°C/25°C (kg/m ³)		1,44 / 1,32

La formación de CO y CO₂ son consecuencia de procesos de descarboxilación (Yang et al., 2007). Los hidrocarburos ligeros son el resultado del craqueo de hidrocarburos más pesados que permanecen a alta temperatura el tiempo suficiente para reaccionar (Sánchez et al., 2009). Mientras que el hidrógeno del material es liberado en forma de H₂ a temperaturas superiores a 500°C (Neves et al., 2011). Los gases con mayor influencia en el poder calorífico del gas de pirólisis fueron CH₄ y CO con un 39% y 25% respectivamente. A pesar de que el CO tiene un bajo poder calorífico, su aporte a este parámetro es debido a su alta concentración. El tercer gas con mayor influencia fue el etileno con un 8% del PCS del gas.

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

La cantidad elevada de nitrógeno en la fracción gaseosa puede ser debido a la entrada de aire en el sistema durante las cargas de la alimentación ya que, aunque la planta piloto está diseñada para minimizarlo, en la práctica es imposible evitarlo en su totalidad. Para comprobar si el nitrógeno es debido a la entrada de aire, se podría utilizar la relación de N₂ y O₂ del aire simplificada (79% y 21% respectivamente). Al aplicarla resulta que no hay oxígeno suficiente para afirmar que ese nitrógeno proviene del aire. Sin embargo, que el nivel de oxígeno no esté presente en la proporción esperada no significa que no existiera una entrada de aire. Parte del oxígeno ha reaccionado con los hidrocarburos, y moléculas de hidrógeno que se liberan durante la descomposición de la materia. Por tanto, es complicado conocer el destino final del oxígeno, pero es evidente que ha reaccionado puesto que la proporción de CO y CO₂ es alta, sumados ambos valores representan el 53,72% del volumen de gases.

En cuanto al poder calorífico del gas, en los cálculos se han considerado las proporciones de los gases no combustibles (N₂ y CO₂). Por tanto, el poder calorífico determinado es el disponible en la fracción gaseosa sin ninguna clase de post-tratamiento. El poder calorífico se ha calculado para dos temperaturas de referencia 0°C y 25°C, la presión fue la misma para ambos casos (1 atm), y los resultados se presentan también en la Tabla 5.4. Comparando el gas obtenido con otros combustibles gaseosos como por ejemplo: gas natural (PCS: 44 MJ/kg, PCI: 39,90 MJ/kg), propano (PCS: 50,45 MJ/kg, PCI: 46,35 MJ/kg) y butano (PCS: 49,67 MJ/kg, PCI: 45,79 MJ/kg), la cantidad de energía disponible por kilogramo de gas es inferior, sin embargo la gran ventaja de la utilización del gas de pirólisis es que permite disminuir el uso de combustibles fósiles y supone un ahorro económico al evitar la compra de éstos.

Con la finalidad de comparar distintos materiales y procesos de pirólisis, se ha determinado la eficiencia de gas frío (EGF). La eficiencia de gas frío permite comparar la eficiencia en la recuperación de la energía contenida en el residuo original con otros procesos y materiales. Se puede calcular como (Ec. 5.3):

$$EGF[\%] = ((PCI_{gas} \times m_{gas}) / (PCI_{MCA} \times m_{MCA})) \times 100 \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde:

PCI_{gas}= poder calorífico inferior del gas de pirólisis

m_{gas}= masa del gas de pirólisis obtenido

PCI_{MCA}= poder calorífico de la madera de cepas arrancadas

m_{MCA} = masa de madera de cepas arrancadas

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados de los cálculos de energía disponible en la fracción gaseosa por kilogramo de material tratado en la planta piloto así como la eficiencia de gas frío.

Tabla 5.5. Energía contenida en la fracción gaseosa obtenida en la planta piloto por kilogramo de material tratado y eficiencia de gas frío

Temperatura (°C)	Energía en gases con PCS	Energía en gases con PCI	Eficiencia de gas frío	
	(MJ/kg _{MCA})	(MJ/kg _{MCA})	PCS (%)	PCI (%)
0	4,17	3,86	25,27	25,59
25	4,55	4,22	27,53	27,94

En el trabajo de Crombie y Masek, (2014), se presentan resultados de EGF correspondientes a una serie de ensayos realizados a escala laboratorio para diversos residuos bajo distintas condiciones de pirólisis, la recuperación de energía en la fracción gaseosa se sitúan entre el 2,81 y el 24,44% de la contenida en el residuo tratado. La EGF del proceso empleado en el presente trabajo es del 27,94% respecto al PCI de la MCA y del gas, comparándolo con el trabajo anteriormente citado representa un nivel aceptable de recuperación de energía.

5.3.5 Análisis químico de la fracción sólida y líquida

5.3.5.1 Fracción sólida

La Tabla 5.6 presenta los resultados de la caracterización química de la fracción sólida de los productos de pirólisis para los ensayos en el reactor de pirólisis escala piloto, al que se hará referencia como FS-RPP y de la fracción sólida obtenida en el reactor térmicamente autosostenible y móvil, referida como FS-PAM. Los ensayos inmediato y elemental de la fracción sólida (o carbonizado) permiten ver los efectos que el proceso de pirólisis ha tenido sobre el residuo original.

Analizando los resultados de la caracterización recogidos en la Tabla 5.6, se observa que las fracciones sólidas tienen un contenido muy bajo de humedad 1,59 y 1,75% para FS-RPP y FS-PAM respectivamente, estos resultados se encuentran en el mismo orden de magnitud que los encontrados por Lee et al., (2013) para diversos residuos lignocelulósicos. Uno de los efectos de la superior temperatura de pirólisis en el PAM la (700 °C) respecto al RPP (550 °C) se refleja en el mayor grado de desvolatilización en la FS-PAM.

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

Tabla 5.6. Caracterización química de la fracción sólida de pirólisis de MCA obtenida en el reactor de pirólisis escala piloto (FR-RPP) y en el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM)

	FS-RPP		FS-PAM	
	% peso	DE	% peso	DE
Humedad	1,59	0,60	1,75	0,21
Volátiles ^a	20,96	2,03	13,50	2,12
Cenizas ^a	47,41	1,85	29,70	1,13
Carbono fijo ^{a,c}	31,93	3,75	56,80	3,25
Carbono	39,20 ^a / 74,51 ^b	5,28	58,59 ^a / 83,39 ^b	6,32
Nitrógeno	0,35 ^a / 0,66 ^b	0,22	0,51 ^a / 0,73 ^b	0,05
Hidrógeno	0,80 ^a / 1,51 ^b	0,24	0,81 ^a / 1,16 ^b	0,09
Azufre	0,03 ^a / 0,05 ^b	0,04	0,06 ^a / 0,09 ^b	0,04
Oxígeno ^c	59,63 ^a / 23,27 ^b	5,39	40,02 ^a / 14,63 ^b	6,32
PCS (MJ/kg)	12,89	1,84	21,38	0,74
PCI (MJ/kg)	12,04	0,83	20,95	0,99

^a base seca

^b base seca libre de cenizas

^c calculado por diferencia

DE.- desviación estándar (n=3)

Sin embargo, la cantidad de cenizas presentes en FS-RPP es alta y esto implica un valor bajo en el cálculo del carbono fijo. El alto contenido en cenizas presentaría dificultades si el carbonizado fuese utilizado en calderas debido al bajo punto de fusibilidad de éstas. De igual forma quedaría excluido de su uso como reductor en la industria metalúrgica, ya que una de las características fundamentales es un bajo contenido en cenizas. En cambio, la FS-PAM presenta alrededor de un 34% menos de contenido en cenizas respecto a la FS-RPP, esto es consecuencia de la forma en que opera el PAM, ya que la madera conducida por la cinta transportadora se deposita en la parte baja del elevador de canjilones (ver descripción en el apartado 5.2.2), esto provoca que la parte más fina del material alimentado se asiente en el fondo y que los canjilones eleven la MCA con menor cantidad de restos de suelo presente inicialmente en la biomasa.

En este trabajo el carbonizado está enfocado a su uso como biochar, que es un producto de alto valor añadido por lo que una discusión más profunda o una búsqueda de alternativas para el uso con fines energéticos del carbonizado, queda fuera de los objetivos del presente trabajo.

La determinación de los principales componentes del carbonizado (C, H, N y O) puede ser utilizada para el cálculo de aproximaciones del poder calorífico del material y también es un punto de partida para los ensayos de estabilidad. Respecto al residuo original (ver Tabla 5.2), el carbonizado presenta una alta concentración de carbono y una reducción de oxígeno lo que le confiere un comportamiento químicamente más estable.

El contenido energético de FS-RPP se determinó para realizar el del balance de energía, sin embargo el producto no estará sujeto a uso energético como se ha mencionado anteriormente.

La energía contenida en la FS-RPP se puede calcular en función del PCS y PCI, que fue de 5,16 y 4,82 MJ/kg_{MCA}, respectivamente.

5.3.5.2 Fracción líquida

En cuanto a la fracción líquida, ésta estaba formada por dos fases que se separaron por decantación. Los porcentajes de fase ligera y pesada fueron de 79,46 y 20,53% respectivamente, del total de la fracción líquida de los productos de pirólisis.

El poder calorífico de la fase ligera se considera cero ya que no fue posible su ignición para determinarlo, y para fines de balance de materia-energía se consideró como agua. Los resultados de la caracterización de la fase pesada de los líquidos se recogen en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Caracterización de la fase pesada de la fracción líquida de la pirólisis de MCA en la planta piloto

	Fase pesada (% peso)
Humedad*	11,3
Carbono^a	72,04
Nitrógeno^a	1,57
Hidrógeno^a	6,13
Azufre^a	0,19
Oxígeno^{a,b}	20,07
PCS (MJ/kg)	27,85
PCI (MJ/kg)	26,43

*arrastre por tolueno

^a base seca

^b calculado por diferencia

De la tabla anterior se puede observar que la fase pesada de la fracción líquida tiene un alto contenido de carbono (72,04%) y un poder calorífico (27,85 MJ/kg) en línea con los resultados de Mythili et al., (2013) para líquidos de pirólisis obtenidos de 25 biomásas distintas. Los poderes caloríficos de la paja de soja y Parthenium hysterophorus (hierba común llamada amargosa) presentan valores de 16,88 y 32,45 MJ/kg respectivamente, siendo el valor promedio de 25 MJ/kg para la colección de 25 biomásas estudiadas por Mythili et al., (2013).

La energía global contenida en los líquidos (energía calculada tomando en cuenta ambas fases) por kilogramo de residuo tratado se puede calcular en función del PCS y PCI, siendo 0,97 y 0,92 MJ/kg_{MCA} respectivamente.

5.3.6 Balance de materia-energía de los ensayos en el RPP

El balance de materia y energía para la producción del carbonizado en la planta piloto se ha efectuado para los requerimientos térmicos por kilogramo de residuo tratado. Los equipos eléctricos, tales como motores de accionamiento y válvulas, quedan fuera del contexto de este balance.

La energía contenida en cada una de las fracciones obtenidas de la pirólisis de MCA se ha determinado en su correspondiente subapartado y se encuentran resumidas en la Tabla 5.8. En la Figura 5.12 se presentan los flujos de energía en el reactor piloto. La energía expresada ha sido calculada en base a 1kg de MCA tratada, por ejemplo: la cantidad de energía que se puede recuperar de la combustión de la fracción gaseosa es 4,55 MJ por cada kg de MCA tratada.

Tabla 5.8. Tabla resumen de datos de rendimientos, poder calorífico y energía contenida en las fracciones de la pirólisis de MCA

Fracción	Rendimiento	PCS	PCI	Densidad	Energía contenida	
	%peso \pm DE	MJ/kg		kg/m ³	MJ/kg _{MCA}	
Gaseosa	43 \pm 3,35	10,57	9,80	1,32	4,55*	4,22**
Líquida	17 \pm 2,91	27,85	26,43	n.d.	0,97*	0,92**
Sólida	40 \pm 3,21	12,89	12,04	n.d.	5,16*	4,82**

*considerando PCS

**considerando PCI

n.d. no disponible

DE=desviación estándar (n=17)

El balance de energías de entrada y salida sería cero si toda la energía que entra fuera igual a la que sale, en este caso no se cumple. Hay 1,32 MJ/kg de diferencia entre la energía de entrada y la de salida lo que representa un 6,86% de la energía de entrada. Hay dos posibles explicaciones para este desajuste del balance energético, la acumulación de material en el reactor y los errores analíticos.



Figura 5.12. Diagrama de energías por kilogramo de MCA

El balance de materia se realizó contabilizando las fracciones sólida y líquida, obteniendo el gas por diferencia. Por lo que si se presenta acumulación de material en el reactor, esto genera un error en las mediciones que afecta al balance de materia y por lo tanto a la energía disponible en cada fracción. Debido al tamaño de la planta piloto y su construcción, es posible que las fracciones sólidas y líquidas en ocasiones sean contabilizadas por defecto o por exceso al valor real. Esto es resultado de que, a diferencia de una escala laboratorio, el desensamblar, limpiar y volver a ensamblar un equipo de esta escala resulta poco práctico, además de consumir mucho tiempo e incrementar los costes de operación. Al usar un conglomerado de ensayos para un alto volumen de material tratado dicho error tendería a causar un efecto mínimo. Basado en experiencias anteriores de trabajo con la planta piloto, se considera que un ajuste del 90% entre la energía a la salida respecto a la de entrada al sistema es aceptable, en este caso ha sido del 93,14%.

La recuperación de energía en las fracciones de pirólisis es del 64,68% es decir casi dos terceras partes de la energía contenida en el residuo inicial. Esta baja recuperación de energía puede ser derivada de los posibles errores acumulados en la analítica de las muestras, especialmente para las fracciones líquidas y gaseosas que presentan mayor dificultad en obtención y manejo. Así como, de la reacción de los productos intermedios de la pirólisis con aire presente en el reactor,

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

como ya se ha comentado en el apartado 5.3.4, que aunque siempre se trata de minimizar la entrada de aire entre cargas, un pequeño volumen de aire logra entrar a la zona de pirólisis.

Para la evaluación de un potencial sistema autotérmico de pirólisis, sólo se consideró la energía disponible en las fracciones gaseosa y líquida puesto que el sólido es el producto objetivo y no está destinado a aplicaciones energéticas. En la Tabla 5.9 se muestran la energía externa requerida y la disponible en las fracciones antes mencionadas.

Tabla 5.9. Evaluación de potencial de proceso autotérmico

Energía externa suministrada	Energía en fracciones gaseosa y líquida (MJ/kg _{MCA})	Exceso de energía	¿Proceso Auto-térmico?
2,79	5,52*	2,73	Si
2,79	5,14**	2,35	Si

*considerando PCS

**considerando PCI

Mediante la combustión de la fracción gaseosa y líquida es posible suministrar la energía térmica para establecer un proceso de pirólisis autotérmico. Resulta conveniente para la eficiencia del proceso de combustión que la fracción líquida (formada por vapor de agua y vapores condensables) se mantenga en fase gaseosa, es decir, evitar su condensación antes de su combustión.

5.3.7 Caracterización de la fracción sólida (carbonizado) como biochar

Los resultados de la caracterización de la fracción sólida de la pirólisis de MCA como biochar, se presentan en los siguientes apartados de forma paralela para la fracción sólida obtenida en el reactor de pirólisis escala piloto (FS-RPP), y para la obtenida en el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM).

Sobre muestras representativas de FS-RPP y FS-PAM, se realizó un análisis de la distribución de tamaño de partículas, los resultados se recogen en la Tabla 5.10.

En la FS-RPP, el menor tamaño de partícula ($x < 1$) representa poco más del 40% de la muestra, esto puede ser resultado de la fractura del material carbonizado debido a esfuerzos mecánicos sufridos en la zona de reacción de la planta piloto. Hay que recordar que el material se transporta a lo largo del reactor mediante un tornillo sin fin lo cual ejerce presión sobre el carbonizado.

Tabla 5.10. Distribución de tamaño de partícula en la fracción sólida obtenida de la pirólisis de MCA en el reactor a escala piloto (FS-RPP) y el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM)

Tamaño de partícula (mm)	FS-RPP (% peso)	FS-PAM (% peso)
X>10	11,23	32,22
10≥x≥5	18,39	22,28
5≥x≥3	12,08	9,47
3≥x≥1	16,44	15,72
X<1	41,86	20,31

En cuanto a la FS-PAM, hay un importante incremento de la proporción de partículas de tamaño superior a 10 mm respecto a la FS-RPP. Este hecho es consecuencia de dos factores: 1) que el material tratado en el reactor PAM no se sometió al proceso previo de reducción de tamaño, como en el caso del RPP, y 2) un menor estrés del material en el PAM (éste se mueve en la zona de pirolizado por efecto de la gravedad).

5.3.7.1 Caracterización del carbonizado bajo los criterios de fertilizantes

La aparición de nuevos productos que contienen nutrientes para las plantas, capacidad fertilizante y/o propiedades como enmienda para el suelo, deben ser analizados para determinar las posibles repercusiones tanto positivas como negativas sobre el medio ambiente y las personas.

Las muestras de las fracciones sólidas obtenidas se sometieron a una serie análisis típicos para fertilizantes orgánicos, tales como: determinación del pH, conductividad eléctrica, contenido de nutrientes y carbono orgánico, entre otros. Los análisis fueron realizados por el grupo de investigación del Instituto de la Viña y el Vino en la Universidad de León. Los resultados se presentan en la Tabla 5.11.

El contenido de carbono en el biochar determina su clasificación de acuerdo a los límites establecidos por el *European Biochar Certificate* (EBC, 2013) y por el *International Biochar Initiative* (IBI, 2014). Por parte del EBC, un contenido de carbono por debajo del 50% en base seca, clasifica el carbonizado como *Bio-Carbon-Minerals* (BCM) y no como biochar (C>50%), por lo que el FS-RPP, pertenecería al grupo de los BCM, mientras que el FS-PAM, al del Biochar. El IBI por su parte, establece 3 clases de biochar de acuerdo al contenido de carbono (Clase 1: C≥60%, Clase 2: 60%>C≥30% y Clase 3: 30%>C≥10%), de modo que los carbonizados de ambos pirolizadores se clasifican como Clase 2.

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

Tabla 5.11. Resultados en base seca del análisis de los carbonizados (fracción sólida) de MCA producidos en el reactor piloto (FS-RPP) y pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM) como fertilizante orgánico

Parámetro	FS-RPP	FS-PAM	Unidades
	Valor (\pm DE)		
pH (1:5)H ₂ O	11,30 \pm 0,08	10,33 \pm 0,46	
CIC	29,77 \pm 7,60	105,63 \pm 9,94	cmol/kg
CE ₂₅	0,37 \pm 3,79	0,71 \pm 3,61	dS m ⁻¹
C _{org.} ^{dh}	40,37 \pm 7,13	54,07 \pm 1,51	%
Carbonatos	Inapreciables	Inapreciables	
N total (N)	0,37	0,48	%
N amoniacal (NH ₄ ⁺)	0,70	1,92	mg /kg
N nítrico (NO ₃ ⁻)	40,66	38,40	mg /kg
N orgánico (N)	0,36	0,48	%
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,93	0,10	%
Calcio (CaO)	8,68	1,30	%
Magnesio (MgO)	1,86	0,40	%
Potasio (K ₂ O)	1,75	2,30	%
Ca/Mg	4,70	3,30	
K/Mg	0,94	5,80	
Hierro	4939,45	1135,00	mg /kg
Manganeso	192,25	108,00	mg /kg
Boro	63,15	<0,10	mg /kg

^{dh}: digestión húmeda

DE.- desviación estándar (n=3)

El pH del biochar puede tener efectos positivos o negativos según el tipo de suelo en el que se aplique. Trabajos realizados por Rondon et al., (2007); Van Zwieten et al., (2010) y Yamato et al., (2006), atribuyen el beneficio observado sobre la planta a la capacidad del biochar para mantener o incrementar el pH del suelo. Sin embargo, se deben analizar las características del suelo para evitar posibles efectos adversos por un cambio del pH, ya que puede podría inhibir la actividad biológica y la disposición de nutrientes para las plantas.

En un fertilizante orgánico típico (ej.: el compost), una relación alta de C/N (de 25 a 35) provocaría una inmovilización de N en el suelo ocasionando su deficiencia en las plantas (Sullivan & Miller, 2001). Sin embargo, este mismo criterio parece no ser aplicable al biochar. A pesar de que la relación C/N de la FS-RPP y de FS-PAM, son superiores (112,14 y 112,64 respectivamente) a los valores antes mencionados, la naturaleza recalcitrante del carbono en él presente, no provoca inmovilización de N puesto que el carbono no es fácilmente degradable por la actividad biológica del suelo.

El contenido total de nutrientes en un fertilizante no es indicativo de la disponibilidad de los mismos para las plantas ya que solamente una fracción de nutrientes es aprovechable de forma inmediata o rápidamente convertible a formas que las plantas puedan utilizar. Por lo que un

estudio en profundidad de las formas en que se encuentran los nutrientes en el biochar y de su interacción en el suelo, debe ser desarrollado. Este trabajo incluye la producción de biochar y su caracterización como parte de un proyecto en el que se ha estudiado el efecto de la aplicación del biochar en un viñedo experimental, sin embargo los ensayos de aplicación y sus resultados no forman parte del alcance de esta tesis.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) resulta un parámetro clave sobre el comportamiento de los nutrientes en el suelo, ya que éste determina la capacidad del biochar para retener nutrientes minimizando su pérdida y aumentando la fertilidad del suelo a largo plazo (Liang et al., 2006).

En cuanto a los beneficios del biochar en el suelo parecen ser derivados, entre otras, de las características físicas y de superficie de éste. Se ha observado que la incorporación de biochar al suelo reduce la lixiviación de iones nitrato, amonio y fosfato en los suelos arenosos (Yao et al., 2012) debido a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) asociado al biochar y un aumento en la eficiencia de los fertilizantes aplicados al evitar su pérdida por escorrentía (Chan & Xu, 2009). La Figura 5.13 representa las interacciones entre las propiedades del biochar y sus efectos al ser aplicado al suelo.



Figura 5.13. Representación de las propiedades del biochar (círculo más externo), las propiedades del suelo en las que puede repercutir la aplicación del biochar (círculo medio) y sobre la biota presente (círculo central). Adaptado de Lehmann et al., (2011)

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

Los parámetros de mayor CIC, valores menores de pH y de contenido de sales (suma de: Ca, Mg, K, P) determinados en FS-PAM respecto a FS-RPP (Tabla 5.11), mantienen una relación con el menor contenido de cenizas en FS-PAM (Tabla 5.6) y con la mayor temperatura de pirólisis de acuerdo a los resultados encontrados por Enders et al., (2012) para un total de 94 muestras de biochar producidos en diferentes condiciones. Enders et al., (2012) encontraron fuertes correlaciones entre valores de pH superiores a un valor de 10 con contenidos de cenizas por encima del 32%, mientras que los mayores valores de CIC correspondieron a biochares de madera con valores bajos de pH y de contenido en cenizas.

Llama la atención la diferencia de los valores de Ca, B y Fe para FS-PRR y FS-PAM a pesar de haber sido producidos a partir de la MCA, sin embargo como ya se ha mencionado anteriormente, la FS-PRR contiene una mayor cantidad de restos de suelo que la FS-PAM debido al modo de operar de los equipos (ver apartado 5.3.5.1). La aplicación de boro y calcio son prácticas habituales en suelos de cultivo, especialmente en aquellos del tipo arenoso, como es el caso del suelo de origen de la MCA utilizada en este trabajo. En cuanto al contenido de Fe, puede ser que una parte se deba a la presencia de suelo en el material, como en el caso anterior, o que exista un aporte por causa de desgaste del molino usado durante el proceso de reducción de tamaño de partícula de la MCA para ser tratada en el reactor de pirólisis a escala piloto.

5.3.7.1.1 Metales pesados en el biochar

De acuerdo a la legislación española aplicable a los fertilizantes (BOE, 2013), el contenido de metales pesados no debe sobrepasar los límites que se consideran seguros para el medio ambiente. En función del contenido de metales pesados, el fertilizante puede ser catalogado dentro de las clases A, B o C de la legislación española³. También existen límites establecidos para el biochar en el *European Biochar Certificate* (EBC) y por el *International Biochar Initiative* (IBI). Los valores límite de la legislación española, el EBC e IBI así como la concentración de metales pesados en los carbonizados se presentan en la Tabla 5.12, la concentración se expresa en miligramos por kilogramo de materia en base seca.

³ Los fertilizantes de la Clase C no deben ser aplicados al suelo en dosis superiores a cinco toneladas de materia seca por hectárea y por año.

Tabla 5.12. Valores límite de concentración de metales pesados en fertilizantes según la legislación española, el EBC e IBI en miligramos por kilogramo de materia seca y contenidos en las fracciones sólidas obtenidas

Metal	Muestra		Legislación Española			EBC		IBI	
	FS-RPP	FS-PAM	Clase A	Clase B	Clase C	Básico	Premium	Internacional	Unión Europea
Pb	2,07	10,20	45	150	200	150	120	70-500	121
Cd	1,23	<0,10	0,70	2	3	1,50	1	1,40-39	1,40
Cu	79,60	124	70	300	400	100	100	63-1500	143
Ni	9,95	37,80	25	90	100	50	30	47-600	47
Hg	<0,10	<0,10	0,40	1,50	2,50	1	1	1,0-17	1
Zn	2231,35	100	200	500	1000	400	400	200-7000	416
Cr	19,15	69,30	70	250	300	90	80	64-1200	93

Los resultados de la determinación de concentración de metales pesados en las fracciones sólidas de la pirólisis de madera cepas arrancadas en el RPP y PAM se comentan a continuación. El origen del alto contenido de Zn en FS-RPP se comentará un poco más adelante.

Dejando aparte de momento el contenido de Zn en FS-RPP, este carbonizado podría ser catalogado como clase B y C de la legislación española, sin embargo los contenidos de Cu y Cd son un 12,85% y 76% respectivamente superiores al límite para la clase A por lo que no podría recibir tal clasificación.

Dentro de la clasificación del EBC el carbonizado sería del tipo básico ya que la concentración de cadmio es un 23% superior al límite de la categoría premium. En cuanto a los límites fijados por el IBI, el carbonizado está dentro del rango de los límites permisibles tanto a nivel internacional como de la Unión Europea.

Sin embargo, la concentración de cinc en el carbonizado es alrededor de 5 veces superior al límite establecido por el EBC y al límite definido por el IBI para la Unión Europea. En cuanto a la legislación española, sobrepasa algo más de 2 veces el límite de la clase C. Con estos niveles de cinc el carbonizado no sería recomendable para su aplicación al suelo.

El origen del alto contenido en cinc de las muestras es consecuencia de los alambres presentes en el residuo (ver Tabla 5.10). Durante la operación de reducción de tamaño de partícula, los alambres galvanizados de las espaderas (sistema de guiado y soporte de las viñas) no fueron retirados del material. Una parte del recubrimiento de cinc que este tipo de alambres tiene se desprendió por la acción mecánica del molino de martillos utilizado, quedando en la madera molida de cepas arrancadas.

El alambre utilizado es de 2,5 mm de diámetro, los recubrimientos típicos de Zn para este diámetro de alambre son de 200 g, 260 g y hasta un máximo de 690 g de Zn/m². En base a la proporción de alambres en la biomasa (1,7% en peso, Tabla 5.10), y la consideración de que es un alambre de acero galvanizado, las ppm de cinc en la biomasa se han estimado en 660 ppm, 855 ppm y 2098 ppm de cinc para los recubrimientos de 200 g, 260 g y 690 g Zn/m respectivamente.

El contenido de cinc en la MCA molida fue de alrededor de los 2000 mg/kg. Dentro de la distribución de tamaño de partículas, la fracción más fina (<1 mm) tuvo una concentración de cinc 3800 mg/kg, lo que es indicativo de que gran parte del cinc en la muestra son pequeñas partículas que se desplazan a la fracción más pequeña.

Los alambres de acero galvanizado deben ser retirados de la biomasa antes de efectuar cualquier acondicionamiento de tamaño de partícula. La retirada de dichos alambres de forma manual sería una tarea tediosa y consumiría mucho tiempo, un electroimán podría ser una forma rápida y efectiva de retirarlos. Si bien este último sistema puede ser efectivo, se debe valorar si la cantidad de biomasa a tratar es suficiente para su implementación.

En cuanto a FS-PAM, dentro de la legislación española puede ser catalogado como: clase B y C ya que el Cu y Ni son, respectivamente, un 77% y 51% superiores a los límites admisibles para la clase A. En relación a la clasificación del EBC, el carbonizado no puede ser de ninguna de las dos categorías determinadas ya que el contenido de Cu es un 24% superior al límite de 100 mg/kg compartido por la categoría básica y premium. Además el contenido de Ni sobrepasa en un 26% el límite para la categoría premium. Sin embargo los valores de metales pesados encontrados en FS-PAM encajan en los rangos especificados por el IBI a nivel internacional y europeo.

5.3.7.1.2 Determinación de los hidrocarburos policíclicos aromáticos

En la Tabla 5.13 se muestran los resultados de la determinación de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) prioritarios listados por la EPA. El límite de detección es 0,1 mg/kg, por lo que los HAPs por debajo de dicho umbral no son contabilizados en el total.

De acuerdo a los límites de concentración de HAPs en biochar recogidos en el (EBC, 2013) un biochar “clase premium” no deberá exceder un total de HAPs de 4 mg/kg, mientras que el límite para la “clase básica” se encuentra en 12 mg/kg.

Tabla 5.13. Concentraciones de los 16 hidrocarburos policíclicos aromáticos prioritarios (HAPs) de la EPA encontrados en el carbonizado de madera de cepas arrancadas

Especie HAP	FS-PRR	FS-PAM
	mg/kg	
Naftaleno	2,6	1,9
Acenaftileno	<0,1	<0,1
Acenafteno	<0,1	0,3
Fluoreno	0,2	0,3
Fenantreno	0,9	1,3
Antraceno	<0,1	0,2
Fluoranteno	0,3	0,3
Pireno	0,2	0,2
Benz [a] antraceno	<0,1	<0,1
Criseno	<0,1	<0,1
Benzo [b] fluoranteno	<0,1	<0,1
Benzo [k] fluoranteno	<0,1	<0,1
Benzo [a] pireno	<0,1	<0,1
Indeno [1,2,3-c,d] pireno	<0,1	<0,1
Dibenzo [a, h] antraceno	<0,1	<0,1
Benzo [g, h, i] perileno	<0,1	<0,1
Total e HAPs EPA	4,2	4,5

Un contenido elevado de HAPs en el biochar sería el reflejo de unas condiciones o proceso de pirólisis no satisfactorias para la producción de biochar.

Tanto el carbonizado obtenido en la reactor de pirólisis escala piloto (FS-RPP) como en el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM) no pertenecen a la categoría premium del EBC por sobrepasar en un 5% y 12,5% el límite admisible de HAPs. Por lo que su máxima clasificación sería como biochar básico.

5.3.7.2 Estabilidad del carbono presente en el carbonizado de MCA

La determinación de la proporción de carbono estable presente en el biochar es de especial importancia cuando se pretende utilizarlo como sumidero de carbono. En el biochar pueden existir diversas estructuras de carbono, algunas más recalcitrantes que otras. La estructura en la que se encuentra ordenado el carbono tiene influencia sobre la estabilidad. En el Capítulo 2 Antecedentes, se han descrito las estructuras que forman el biochar.

Una aproximación a la determinación de la estabilidad del carbono se puede estimar utilizando las relaciones moleculares H/C y O/H del biochar. Además, de las relaciones molares, en los siguientes apartados también se presentan los resultados de la determinación del porcentaje de carbono estable mediante el método de oxidación acelerado descrito en el apartado 5.2.7.2.

5.3.7.2.1 Relaciones molares H/C y O/C

La estabilidad del biochar se puede estimar realizando distintas aproximaciones. Las relaciones molares O/C y H/C se consideran parámetros que suministran información acerca del grado de transformación de la biomasa al ser pirolizada. Aquellos biochares con una relación molar H/C de 0,3 contienen mayoritariamente estructuras de anillos aromáticos o condensadas, y para valores superiores a 0,7 existe una importante presencia de estructuras no condensadas, como la lignina, que han resistido al proceso de pirólisis (Hammes et al., 2006). En cuanto a la relación molar O/C límite entre biochar y biomasa se encuentra en el valor de 0,6, siendo inferior a éste los valores típicos de biochares (Spokas, 2010), sin embargo, el EBC, (2013) determina un límite más restrictivo de $O/C < 0.4$.

Inicialmente la determinación de las relaciones molares H/C y O/C se podían calcular utilizando el carbono total para la certificación del EBC. Sin embargo a partir de enero del 2013 y para armonizar las especificaciones de certificación del biochar (entre el EBC y el IBI), el EBC ha decidido utilizar el carbono orgánico (C_{org}) para la determinación de las relaciones molares. La justificación del IBI para utilizar el C_{org} se debe a que el biochar puede contener carbono inorgánico en forma de carbonatos que no forman parte de las estructuras recalcitrantes, por lo que las relaciones molares pueden ser incorrectas.

A continuación, en la Tabla 5.14 se presentan los valores de las relaciones molares H/C y O/C calculados con los valores promedio de carbono total y carbono orgánico (determinado por digestión húmeda) tomados de Tabla 5.6 y Tabla 5.11 respectivamente. El contenido de C, H y O está expresado en base seca. El oxígeno se calcula por diferencia excluyendo las cenizas (Cross & Sohi, 2013; Spokas, 2010).

Tabla 5.14. Relaciones molares H/C y O/C para el carbonizado de madera de cepas arrancadas obtenido en la planta piloto.

Relación molar	FS-RPP			FS-PAM		
	C_{total}	C_{org}	% dif.	C_{total}	C_{org}	% dif.
H/C	0,245	0,238	-2,90	0,166	0,180	8,35
O/C	0,234	0,227	-2,90	0,132	0,143	8,35

Las relaciones molares de FS-PAM son menores que las de FS-RPP, esto es una consecuencia de la mayor temperatura a la que ha sido tratada la MCA en el pirolizador autotérmico y móvil, ya que una mayor temperatura promueve una mayor concentración de carbono y la desoxigenación de la biomasa. De acuerdo a estas relaciones molares, el carbonizado más recalcitrante es el FS-PAM ya

que como se ha mencionado previamente en su composición existen mayoritariamente estructuras de carbono de anillos aromáticos.

Con fines comparativos se representan las relaciones molares de la madera de cepas arrancadas y de sus carbonizados (FS-RPP y FS-PAM) en un diagrama de Van Krevelen con una serie de materiales tratados en la planta piloto en condiciones similares a la de la MCA que son: cáscara de almendra (CA), hueso de aceituna (HA), rama de olivo (RO) y pellets de pino (PP). También se incluyen tres materiales producidos por la naturaleza como referencia: el grafito, la antracita y la lignita. En el diagrama se representa gráficamente la relación molar H/C_{org} frente a O/C_{org} , el recuadro discontinuo marca los límites aceptables de H/C_{org} y O/C_{org} en un carbonizado para ser considerado biochar.

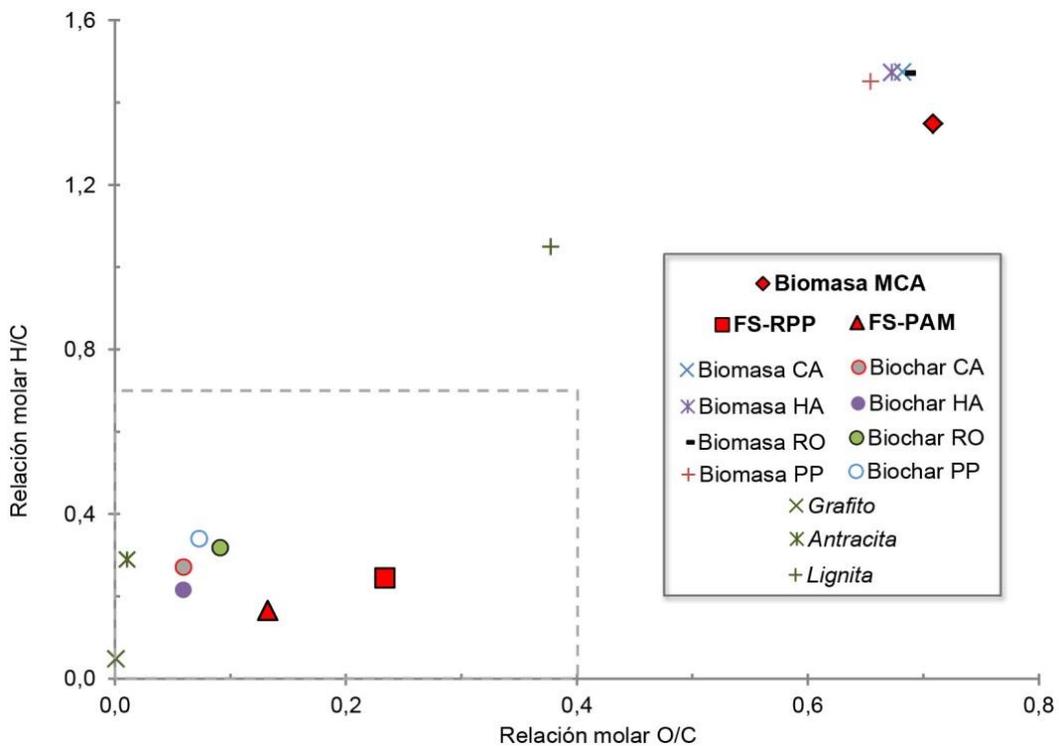


Figura 5.14. Diagrama de Van Krevelen para la biomasa de madera de cepas arrancadas (MCA), las fracciones sólidas (carbonizado) obtenidas de los dos equipos de pirólisis (FS-RPP y FS-PAM)

Los carbonizados de MCA están dentro de los límites de relaciones molares para ser considerado biochar. Sin embargo, no se encuentran tan cerca de los valores de los otros materiales tratados en las mismas condiciones, esto puede ser causado por el alto contenido de cenizas, que a pesar de ser descontadas para el cálculo, enmascara el contenido real de carbono, y este comportamiento es más marcado en FS-RPP que contiene un mayor porcentaje de cenizas en su composición.

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

En base a distintos estudios (Cheng et al., 2006; Spokas, 2010) se puede considerar que los biochares con una relación molar O/C mayor a 0,6 son materiales que se comportarán más como una biomasa que como biochar, teniendo tiempos de residencia media en el suelo inferior a 100 años. Para materiales con relación molar O/C de entre 0,2 y 0,6 tendrán un tiempo de residencia medio de entre 100 y 1000 años en el suelo.

De acuerdo a lo expuesto en el párrafo anterior, los carbonizados de madera de cepas arrancadas tendrían un tiempo de residencia medio en el suelo de entre 100 y 1000 años, con FS-PAM permaneciendo por un periodo mayor que FS-RPP.

5.3.7.2.2 Estabilidad del carbono, determinación por oxidación acelerada

Los ensayos realizados para la determinación del porcentaje de carbono estable se realizaron por triplicado. Además, del carbonizado de MCA se determinó el porcentaje de carbono estable en un compost comercial para hacer una comparativa de estas dos enmiendas para el suelo. El porcentaje de carbono estable para el carbonizado de MCA y del compost comercial se presenta en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15. Porcentaje de carbono estable presente en el carbonizado (fracción sólida) de madera de cepas arrancadas y un compost comercial. El porcentaje es relativo a la cantidad de carbono presente en el carbonizado

Muestra	Carbono estable % C (\pm DE)
FS-RPP	94,39 \pm 0,38
FS-PAM	97,02 \pm 0,82
Compost	55,49 \pm 0,57

DE.- desviación estándar (n=3)

De la tabla anterior se puede apreciar que el porcentaje de carbono estable presente en los carbonizados obtenidos en los dos reactores es alto. Uno de los principales precursores de tales valores es la temperatura de pirólisis. Valores de contenido de carbono estable de entre 80 y 100% son característicos de procesos de pirólisis a elevadas temperaturas (550-700°C) (Crombie et al., 2013). Las condiciones para la producción de los carbonizados en el RPP y PAM están dentro del rango de temperaturas señalado por Crombie et al. (2013) por lo que se puede considerar que los valores de contenido de carbono estable son coherentes con la bibliografía.

De acuerdo a los descubrimientos de Lehmann et al., (2008), los tiempos medios de residencia del carbón vegetal (muy similar al biochar) en un suelo subtropical se encuentran entre 1444 (corto tiempo de residencia) y 9259 (largo tiempo de residencia) años, siendo el tiempo de residencia medio más probable de alrededor de 2603 años. El método de oxidación acelerado empleado en

estos ensayos, sería equivalente a un periodo del carbonizado en el suelo de entre 25 y 161 años para los tiempos de residencia corto (1444 años) y largo (9259 años), respectivamente. Para el tiempo medio de residencia más probable según Lehmann et al. (2008), 2603 años, el método de oxidación acelerada sería equivalente a un periodo de 45 años del biochar en el suelo (Cross & Sohi, 2013).

En base a la anterior observación sobre el método, de los resultados obtenidos se puede interpretar que; al paso de 45 años de la aplicación al suelo de los carbonizados obtenidos en RPP y PAM y del compost analizado: alrededor de un 6% del C presente en FS-RPP, aproximadamente 3% del C en FS-PAM y cerca del 45% de C en el compost habrán sido oxidados por la actividad abiótica y actividad enzimática que sucede en el suelo. Mientras que la fracción de C restante se degradará lentamente a lo largo de un periodo de 2603 años. Este carbono de lenta degradación permite que el biochar en el suelo funcione como sumidero de carbono (Cheng et al., 2008) manteniendo carbono fuera de su ciclo por largos periodos de tiempo.

5.3.7.2.3 Carbono de rápida degradación (carbono lábil) del biochar

La determinación de la fracción de carbono estable resulta especialmente importante cuando se pretende un uso del biochar como sumidero de carbono. Sin embargo, en el biochar también existe una fracción de carbono rápidamente degradable (o mineralizable) que puede tener un efecto inmediato sobre las reservas carbono orgánico original del suelo donde se aplique. Dicho efecto se conoce como “priming effect”, el cual se define como el cambio temporal en la evolución de la materia orgánica del suelo debido a la incorporación de carbono orgánico (Kuzyakov, 2010; Kuzyakov et al., 2000).

Los efectos que el biochar produce en la materia orgánica del suelo pueden ser positivos o negativos. El efecto positivo sería que el carbono orgánico agregado al suelo provoque una mayor mineralización de la materia orgánica del suelo. Y el negativo es la disminución de la mineralización de la misma (Kuzyakov et al., 2000; Lu et al., 2014). Si el “priming effect” de un biochar es alto, los beneficios agronómicos adicionales al secuestro de carbono por su incorporación al suelo no serán considerados.

La evaluación de la fracción de rápida degradación del carbono presente en biochar hace uso de la evolución del carbono a CO₂ como resultado de la respiración microbiana. Al igual que en la determinación del porcentaje de carbono estable, los ensayos de carbono lábil también se

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

realizaron para los carbonizados de MCA y para un compost comercial. Los resultados de los ensayos de incubación son presentados en la Tabla 5.16.

Tabla 5.16. Porcentaje de carbono lábil o de rápida degradación o mineralización presente en el carbonizado de MCA y en el compost comercial. El porcentaje es relativo a la cantidad de carbono presente en el carbonizado

Muestra	Carbono lábil % C (\pm DE)
FS-RPP	0,02 \pm 0,02
FS-PAM	0,22 \pm 0,07
Compost	13,03 \pm 0,78

DE.- desviación estándar (n=3)

La fracción de carbono lábil de los carbonizados es baja 0,02% y 0,22% para FS-RPP y FS-PAM, respectivamente, lo que coincide con los resultados aportados por Cross & Sohi, (2011), en el que la proporción de carbono lábil se encuentra entre 0,81 y 1,08% C para biochar producido a 350 °C, y desde 0,50 a 0,22% C para biochar producido a 550 °C. En el mismo trabajo de Cross & Sohi, (2011), se logró demostrar, mediante ensayos de incubación de suelos, que la adición de biochar no causa un incremento de la mineralización de la materia orgánica nativa del suelo, sino que el aumento de flujo de CO₂ en suelos con biochar era atribuible al carbono lábil presente en el biochar recién agregado, e incluso que el biochar puede estabilizar el carbono orgánico nativo en ciertos tipos de suelos. El alto contenido de carbono lábil en el compost (13,03%) es indicativo de que existe materia orgánica mineralizable.

5.3.7.3 Análisis superficial de la fracción sólida

Los análisis de área superficial de las fracciones sólidas obtenidas (FS-RPP y FS-PAM) se realizaron para una fracción de la muestra de tamaño $X > 4$ y otra compuesta (mezcla proporcional en base a la distribución de tamaño de partículas, ver Tabla 5.10) con la finalidad de detectar diferencias en función del tamaño de partícula. Ambas muestras se molieron y se hicieron pasar por una criba de 0,25 mm.

Para las muestras anteriormente descritas, se realizó una serie de ensayos de análisis inmediato (descrito en el capítulo 4), con especial interés en la determinación del contenido en cenizas para posteriormente evaluar su efecto sobre la caracterización superficial de las fracciones sólidas. Los resultados son presentados en la Tabla 5.17.

Tabla 5.17. Contenido de cenizas de las fracciones X>4mm y compuesta de las muestras FS-RPP y FS-PAM

Parámetro evaluado	FS-RPP		FS-PAM	
	Fracción X>4 mm	Muestra compuesta	Fracción X>4 mm	Muestra compuesta
	% peso (\pm DE)		% peso (\pm DE)	
Humedad	5,43 \pm 0,32	4,13 \pm 0,48	5,85 \pm 0,25	7,78 \pm 0,10
Volátiles ^a	17,65 \pm 1,33	20,99 \pm 1,41	14,76 \pm 4,71	17,06 \pm 0,70
Cenizas ^a	31,81 \pm 0,48	48,5 \pm 2,21	30,11 \pm 2,79	37,57 \pm 0,31
Carbono fijo ^{a,b}	50,54	30,51	55,13	45,37

^a Base seca^b Calc. Diferencia.

DE.- desviación estándar (n=3)

En la tabla anterior se aprecia que el contenido de cenizas de las muestras compuestas es mayor que en la fracción X>4 mm tanto para FS-RPP como para FS-PAM, esto es indicativo de que existe una acumulación de materia inerte (restos de suelo) en las fracciones con menor tamaño de partícula, causando un aumento en el contenido de cenizas en la muestra compuesta.

En la Tabla 5.18 se presentan los resultados de la caracterización superficial de los carbonizados de madera de cepas arrancadas obtenidos en el RPP y en el PAM y son discutidos en los siguientes párrafos.

Tabla 5.18. Parámetros de textura superficial determinados para el carbonizado de madera de cepas arrancadas obtenido en la planta piloto y en el reactor móvil

Parámetro evaluado	FS-RPP		FS-PAM	
	Fracción X>4 mm	Muestra compuesta	Fracción X>4 mm	Muestra compuesta
Densidad real de esqueleto en He (g/cm ³)	1,47	2,02	1,74	2,08
S _{BET} isoterm. N ₂ (m ² /g)	240	130	438	248
S _{mi} isoterm. CO ₂ (m ² /g)	389	244	503	331
W _{0,CO2} isoterm. CO ₂ (cm ³ /g)	0,12	0,08	0,16	0,10
L _{0,CO2} isoterm. CO ₂ (nm)	0,63	0,61	0,62	0,59
Porosimetría con Hg (baja presión)				
Volumen total de intrusión (mL/g)	2,91	1,53	3,21	1,76
Área total de poros (m ² /g)	0,30	0,14	0,38	0,18
Promedio de diámetro de poros (4V/A) (nm)	38,24	44,32	33,99	40,17
Densidad aparente (g/cm ³ @ 0,1013 MPa)	0,40	0,68	0,42	0,61
Porosidad (%)	56,88	53,28	61,4	54,46

5.3.7.3.1 Densidad del esqueleto, picnometría con helio

La densidad del esqueleto, está influenciada por la accesibilidad del gas a los poros como lo ha demostrado (Brewer et al., 2014). En su trabajo encontró como la densidad del esqueleto cambia si la muestra es molida antes del ensayo, pues aumenta la accesibilidad de los poros. Las muestras

aquí analizadas tienen el mismo tamaño de partícula, por lo que la diferencia en la densidad de esqueleto se debe a la diferente composición de cada muestra.

La muestra de la fracción $x > 4$ mm es principalmente carbonizado libre de los restos de suelo presente en la muestra global. En cambio, la muestra compuesta contiene restos de suelo que contribuye fuertemente al contenido en cenizas de la muestra.

En cuanto a la densidad de la fracción $x > 4$ mm de FS-RPP está dentro del rango de densidades para carbonizados producidos en laboratorio (bajo una atmósfera inerte de N_2) determinadas por Brown et al., (2006), que van desde $1,40 \text{ g/cm}^3$ hasta $1,47 \text{ g/cm}^3$ para una serie de ensayos desde entre 525 y 600 °C bajo distintas velocidades de calentamiento. La densidad de esqueleto de FS-PAM queda fuera de este rango y la de FS-RPP está justo en el límite superior. Sin embargo hay que recordar que el PAM trabaja a una temperatura de pirólisis mayor que RPP (700°C y 550°C respectivamente). En el ya mencionado trabajo se encontró que la densidad del esqueleto está fuertemente influenciada por la temperatura final de pirólisis y no por la velocidad de calentamiento, mayor densidad a mayor temperatura de pirólisis. Uno de los valores más altos de densidad para materiales carbonizados reportados está entre 2 y $2,1 \text{ g/cm}^3$ (Emmett, 1948), valor ligeramente inferior al de la densidad del grafito ($2,25 \text{ g/cm}^3$).

Las densidades de las muestras compuestas de FS-RPP y FS-PAM son cercanas a la mayor densidad de esqueleto para materiales carbonizados analizados por Emmett, (1948). Lo anterior en primera instancia llevaría a pensar que es un carbonizado con estructura cercana a la del grafito. Sin embargo, la temperatura a la que los carbonizados de MCA se han producido no es suficientemente alta para lograr tal grado de restructuración del carbono. La temperatura necesaria para lograr densidades de esqueleto de alrededor de 2 g/cm^3 es de aproximadamente 1000 °C (Brown et al., 2006). Hay que recordar que el carbonizado tiene un alto contenido de cenizas ($47,41\%$, Tabla 5.6). La presencia de la ceniza causa una densidad de esqueleto aparente mayor a la real como lo demuestran (Brewer et al., 2009) al encontrar un alto contenido de cenizas en una serie de biochares, y los de mayor densidad correspondían a los de mayor contenido de cenizas debido a la mayor densidad de los minerales presentes en la misma.

5.3.7.3.2 Área superficial BET (mesoporos)

El área superficial del biochar debe ser preferentemente superior a los $150 \text{ m}^2/\text{g}$ de materia seca, sin embargo, dependiendo de la aplicación, un área superficial por debajo de dicho valor puede ser aceptable (EBC, 2013). Graber et al., (2012) encontraron evidencia de que biochares con gran

área superficial ($242 \text{ m}^2/\text{g}$) aplicados al suelo, disminuyen la efectividad de tratamientos con herbicidas debido al fenómeno de adsorción, por lo que recomienda el uso de biochar de baja área superficial cuando exista la necesidad de aplicar tratamientos con herbicidas con propósitos agronómicos.

Uno de los efectos del área superficial del biochar sobre el suelo es que está ligada a la modificación de la capacidad de retención de agua del suelo donde se aplica el biochar (Ahmad et al., 2014). Se ha encontrado que el área superficial se desarrolla más a mayores temperaturas de pirólisis (Liu et al., 2010; Uchimiya et al., 2011), y este hecho se observa en la fracción $x > 4 \text{ mm}$ de FS-PAM, ya que tiene una mayor área de superficie que FS-RPP ($438 \text{ m}^2/\text{g}$ y $240 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente). La destrucción de ésteres y grupos alquilos debido a la alta temperatura dejan al descubierto el núcleo aromático de la lignina, pudiendo ser el origen del incremento del área superficial en materiales lignocelulósicos (Chen & Chen, 2009).

También existe evidencia que una limitada presencia de oxígeno (4,20% v/v) durante la pirólisis puede aumentar el área BET del carbonizado probablemente debido a la intrusión del oxígeno en los poros en formación antes de reaccionar, pero a mayores niveles de oxígeno se produce el efecto contrario, posiblemente porque las reacciones de oxidación superficial ocurren a una velocidad mayor que la difusión del oxígeno en los poros (Kim et al., 2014).

Comparando el área superficial de la muestra compuesta frente a la fracción $x > 4 \text{ mm}$ en FS-RPP, se observa una reducción del área superficial de un 46%. Este fenómeno también se observa en FS-PAM con una reducción del área superficial del 43%.

El área superficial de las muestra combinada de FS-RPP ($130 \text{ m}^2/\text{g}$, ver Tabla 5.18) está ligeramente por debajo del valor preferente del EBC, (2013), a pesar que la disminución del área superficial para FS-RPP y FS-PAM es de un valor porcentual similar respecto a la fracción $x > 4$, la muestra combinada de FS-PAM tiene un área superficial de $248 \text{ m}^2/\text{g}$ que resulta superior a los $150 \text{ m}^2/\text{g}$ recomendados por el EBC (2013) como consecuencia de la alta temperatura de pirólisis. Los valores de área superficial varían de forma muy amplia dependiendo de la biomasa de origen, el tipo de pirólisis efectuado y especialmente por la temperatura de trabajo (Ahmad et al., 2014).

La aparente disminución del área superficial BET es resultado de la alta concentración de cenizas en la muestra compuesta, pues de acuerdo a Antal & Grønli, (2003), un alto contenido de material inorgánico llenan parcialmente o bloquean los accesos a los microporos, además, la reducción del contenido de cenizas de la biomasa favorece el desarrollo de área superficial en el carbonizado obtenido.

5.3.7.3.3 Área de microporos

Como ya se ha mencionado anteriormente, los biochares generados a presión atmosférica y con velocidades lentas de calentamiento, presentan principalmente una alta formación de microporos. Este es el caso de los carbonizados de MCA obtenidos en este estudio. El área de microporos (S_{mi}) desarrollada es alta, para FS-RPP se obtuvieron valores de 389 m²/g y 244 m²/g para la fracción $x > 4$ mm y compuesta, respectivamente. Así mismo, el efecto de la mayor temperatura de pirólisis a la que se obtuvo FS-PAM se refleja en el mayor desarrollo del área superficial de microporos, 503 m²/g y 331 m²/g para $x > 4$ mm y fracción compuesta respectivamente. El efecto de las cenizas nuevamente se hace evidente en la reducción del área superficial de microporos en las fracciones compuestas respecto a la muestra $x > 4$ mm tanto en FS-RPP como en FS-PAM, y por consiguiente, el volumen de total de microporos (W_{0,CO_2}) también es reducido, mientras que el tamaño medio de poros (L_{0,CO_2}) no sufre cambios significativos por la presencia de las cenizas.

El efecto de la microporosidad del biochar en los procesos del suelo es prácticamente nulo, a pesar de que pueden almacenar agua, ésta resulta ser de difícil acceso para el sistema de raíces de las plantas debido a que no pueden vencer las fuerzas capilares que la retienen (Brewer et al., 2014).

Análisis de macroporos; porosimetría con mercurio

La determinación del área total de poros en el rango de 250 μ m a 5 μ m (macroporos) se realizó mediante porosimetría con mercurio a baja presión (0 a \approx 300 kPa).

Los macroporos resultan ser relevantes para las funciones vitales del suelo tales como la aireación e hidrología. También lo son para el movimiento de raíces a través del suelo y funcionan como hábitat para microorganismos. A pesar de que el área de superficie de los microporos es muy superior a la de los macroporos, el volumen de estos últimos puede ser mayor que el de los microporos. Este mayor volumen posiblemente resulte en una mayor funcionalidad de los macroporos en el suelo que la de áreas de superficie estrechas (microporos) (Downie et al., 2009), ya que las plantas no pueden acceder a los depósitos de agua en poros extremadamente pequeños al no ser capaces de vencer las fuerzas capilares que retienen el agua (Brewer et al., 2014).

La densidad aparente a presión atmosférica es la densidad del biochar incluyendo los espacios entre las partículas de la muestra y los poros de tamaño inferior de alrededor de 12 μ m de acuerdo a las curvas de intrusión de Hg. Esta densidad aparente del biochar para todas las muestras analizadas fue menor que la del agua (1 g/cm³) por lo que el biochar tendería a flotar

sobre el agua. Esto es un factor a considerar para la aplicación del biochar en el suelo ya que si se hace de forma superficial, existe la posibilidad de que sea arrastrado por el agua de lluvia, o en su caso, por el sistema de regadío.

El tamaño mínimo de macroporos a los que el mercurio pudo acceder correspondió para un tamaño de aproximadamente 4,5 μm a una presión máxima de 280 kPa.

Las muestras fueron preparadas de tal forma que el tamaño de partículas fue uniforme, independientemente del material en el contenido, es decir: partículas de material carbonizado o de restos de suelo. Las partículas de suelo (principalmente arenilla) no presentan porosidad a diferencia de las partículas de MCA carbonizadas. En la porosidad de mercurio, conforme aumenta la presión, éste es capaz de penetrar cada vez en poros de menor diámetro, por lo que al iniciar la intrusión de mercurio en los huecos entre partículas de la muestra y de los poros, el volumen de intrusión de mercurio será inversamente proporcional a la cantidad de suelo en la muestra ya que las partículas sin porosidad (arenilla), ocupan espacio de la muestra pero no permiten la intrusión de mercurio en ellas. Debido a esto, el volumen de intrusión y área de superficie son menores en las muestras compuestas (mayor contenido de cenizas).

5.4 Conclusiones

Derivadas de la etapa de producción de biochar en el reactor de pirólisis a escala planta piloto se extraen las siguientes conclusiones:

El registro sistemático de los parámetros del proceso tales como: la energía utilizada por el reactor, las temperaturas y los rendimientos de los productos de pirólisis conjuntamente con el muestreo y caracterización de éstos, permitieron realizar un balance de materia-energía para el proceso de producción de carbonizado. Este balance demostró que la energía contenida en los gases y líquidos (5,14 MJ/kg) de la pirólisis de madera de cepas arrancadas es suficiente para abastecer la demanda de energía del propio proceso de pirólisis (2,79 MJ/kg), quedando un excedente de 2,35 MJ/kg.

Respecto al pirolizador térmicamente autosostenible y móvil se puede concluir lo siguiente:

El desarrollo, construcción y operación del pirolizador térmicamente autosostenible y móvil a escala demostración, es la confirmación de que un proceso de pirólisis autotérmico para la madera de cepas arrancadas sin pretratamientos es posible.

5. Producción de biochar de madera de cepas arrancadas

Del biochar producido en los dos reactores usados en este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

El uso de madera de cepas arrancadas sin pretratamientos ha resultado factible. Sin embargo, si se desea alcanzar una calidad óptima del biochar se deben separar todos los materiales que la acompañan diferentes a la madera. Esto incluye restos de suelo y alambres del sistema de guiado de las viñas, ya que pueden generar una cantidad de materia inerte innecesaria, y que el contenido de algunos metales pesados (Zn por ejemplo) sobrepasen los límites permisibles en el biochar.

Mediante una adecuada selección de los parámetros de pirólisis en función de las características del material a tratar, se puede obtener un biochar que cumpla con las especificaciones actuales necesarias para su aplicación al suelo. La temperatura de pirólisis ha sido diferente en el reactor planta piloto y en el pirolizador móvil, esto se refleja en las características del biochar, así pues, dependiendo de las propiedades buscadas en el producto (pH, área superficial, estabilidad del carbono entre otras), se puede variar la temperatura de pirólisis, así como el tiempo de residencia del material.

5.5 Bibliografía consultada

- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, **99**(0), 19-33.
- Antal, M.J., Grønli, M. 2003. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**(8), 1619-1640.
- BOE. 2013. Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. *BOE-A-2013-7540*, 51119-51207.
- Brewer, C.E., Chuang, V.J., Masiello, C.A., Gonnermann, H., Gao, X., Dugan, B., Driver, L.E., Panzacchi, P., Zygourakis, K., Davies, C.A. 2014. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy*, **66**(0), 176-185.
- Brewer, C.E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J.A., Brown, R.C. 2009. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **28**(3), 386-396.
- Brockhoff, S.R., Christians, N.E., Killorn, R.J., Horton, R., Davis, D.D. 2010. Physical and Mineral-Nutrition Properties of Sand-Based Turfgrass Root Zones Amended with Biochar All rights reserved. *Agron. J.*(6), 1627-1631.
- Brown, R.A., Kercher, A.K., Nguyen, T.H., Nagle, D.C., Ball, W.P. 2006. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry*, **37**(3), 321-333.
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F. 2004. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, **83**(16), 2139-2150.
- Chan, K.Y., Xu, Z. 2009. Biochar: nutrient properties and their enhancement. in: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, (Eds.) J. Lehmann, S. Joseph, Earthscan. UK and USA, pp. 67-84.
- Chen, B., Chen, Z. 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, **76**(1), 127-133.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D. 2008. Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, **113**(G2), G02027.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D., Engelhard, M.H. 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, **37**(11), 1477-1488.
- Crombie, K., Mašek, O. 2014. Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions. *Bioresource Technology*, **162**(0), 148-156.
- Crombie, K., Mašek, O., Sohi, S.P., Brownsort, P., Cross, A. 2013. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *GCB Bioenergy*, **5**(2), 122-131.
- Cross, A., Sohi, S.P. 2013. A method for screening the relative long-term stability of biochar. *GCB Bioenergy*, **5**(2), 215-220.
- Cross, A., Sohi, S.P. 2011. The priming potential of biochar products in relation to labile carbon contents and soil organic matter status. *Soil Biology and Biochemistry*, **43**(10), 2127-2134.
- Daugaard, D.E., Brown, R.C. 2003. Enthalpy for Pyrolysis for Several Types of Biomass. *Energy & Fuels*, **17**(4), 934-939.

- Downie, A., Crosky, A., Munroe, P. 2009. Physical Properties of Biochar. in: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, (Eds.) J. Lehmann, S. Joseph, Earthscan. UK, pp. 416.
- EBC. 2013. European Biochar Certificate-Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. V. 4.8 of 13th December 2013 ed, European Biochar Foundation (EBC). Arbaz, Switzerland.
- Emmett, P.H. 1948. Adsorption and Pore-Size Measurements on Charcoals and Whetlerites. *Chemical Reviews*, **43**(1), 69-148.
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., Lehmann, J. 2012. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, **114**(0), 644-653.
- Graber, E.R., Tsechansky, L., Gerstl, Z., Lew, B. 2012. High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. *Plant and Soil*, **353**(1-2), 95-106.
- Gronnow, M.J., Budarin, V.L., Mašek, O., Crombie, K.N., Brownsort, P.A., Shuttleworth, P.S., Hurst, P.R., Clark, J.H. 2013. Torrefaction/biochar production by microwave and conventional slow pyrolysis – comparison of energy properties. *GCB Bioenergy*, **5**(2), 144-152.
- Gupta, M., Yang, J., Roy, C. 2003. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. *Fuel*, **82**(8), 919-927.
- Hammes, K., Smernik, R.J., Skjemstad, J.O., Herzog, A., Vogt, U.F., Schmidt, M.W.I. 2006. Synthesis and characterisation of laboratory-charred grass straw (*Oryza sativa*) and chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. *Organic Geochemistry*, **37**(11), 1629-1633.
- IBI. 2014. International Biochar Initiative, Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil, Version 2.0 (27 October 2014), International Biochar Initiative (IBI).
- Kim, K.H., Bai, X., Rover, M., Brown, R.C. 2014. The effect of low-concentration oxygen in sweep gas during pyrolysis of red oak using a fluidized bed reactor. *Fuel*, **124**(0), 49-56.
- Kuzyakov, Y. 2010. Priming effects: Interactions between living and dead organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, **42**(9), 1363-1371.
- Kuzyakov, Y., Friedel, J.K., Stahr, K. 2000. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry*, **32**(11–12), 1485-1498.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.-K., Jung, J., Hyun, S. 2013. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresource Technology*, **148**(0), 196-201.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D. 2011. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, **43**(9), 1812-1836.
- Lehmann, J., Skjemstad, J., Sohi, S., Carter, J., Barson, M., Falloon, P., Coleman, K., Woodbury, P., Krull, E. 2008. Australian climate-carbon cycle feedback reduced by soil black carbon. *Nature Geosci*, **1**(12), 832-835.
- Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kytö, M., Chiaramonti, D. 2014. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy*, **116**(0), 178-190.

- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., Neves, E.G. 2006. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*(5), 1719-1730.
- Liu, Z., Zhang, F.-S., Wu, J. 2010. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, **89**(2), 510-514.
- Lu, W., Ding, W., Zhang, J., Li, Y., Luo, J., Bolan, N., Xie, Z. 2014. Biochar suppressed the decomposition of organic carbon in a cultivated sandy loam soil: A negative priming effect. *Soil Biology and Biochemistry*, **76**(0), 12-21.
- Major, J., Lehmann, J., Rondon, M., Goodale, C. 2010. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology*, **16**(4), 1366-1379.
- Mythili, R., Venkatachalam, P., Subramanian, P., Uma, D. 2013. Characterization of bioresidues for biooil production through pyrolysis. *Bioresource Technology*, **138**(0), 71-78.
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., Gómez-Barea, A. 2011. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, **37**(5), 611-630.
- Phyllis2. 2014. Database for biomass and waste, <http://www.ecn.nl/phyllis2>, Energy research Centre of the Netherlands.
- Rondon, M., Lehmann, J., Ramírez, J., Hurtado, M. 2007. Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. *Biology and Fertility of Soils*, **43**(6), 699-708.
- Rumpel, C., Ba, A., Darboux, F., Chaplot, V., Planchon, O. 2009. Erosion budget and process selectivity of black carbon at meter scale. *Geoderma*, **154**(1-2), 131-137.
- Rumpel, C., Chaplot, V., Planchon, O., Bernadou, J., Valentin, C., Mariotti, A. 2006. Preferential erosion of black carbon on steep slopes with slash and burn agriculture. *CATENA*, **65**(1), 30-40.
- Spokas, K.A. 2010. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, **1**(2), 289-303.
- Sullivan, D.M., Miller, R.O. 2001. Chapter 4. Compost Quality Attributes, Measurements, and Variability. in: *Compost Utilization In Horticultural Cropping Systems*, (Eds.) P.J. Stoffella, B.A. Kahn, CRC Press.
- Sánchez, M.E., Lindao, E., Margaleff, D., Martínez, O., Morán, A. 2009. Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**(1-2), 142-144.
- Uchimiya, M., Chang, S., Klasson, K.T. 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, **190**(1-3), 432-441.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie, A. 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, **327**(1-2), 235-246.
- Warnock, D., Lehmann, J., Kuyper, T., Rillig, M. 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. *Plant and Soil*, **300**(1-2), 9-20.
- Yamato, M., Okimori, Y., Wibowo, I.F., Anshori, S., Ogawa, M. 2006. Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut, and soil

chemical properties in South Sumatra, Indonesia. *Soil Science & Plant Nutrition*, **52**(4), 489-495.

Yang, H., Kudo, S., Kuo, H.-P., Norinaga, K., Mori, A., Mašek, O., Hayashi, J.-i. 2013. Estimation of Enthalpy of Bio-Oil Vapor and Heat Required for Pyrolysis of Biomass. *Energy & Fuels*, **27**(5), 2675-2686.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, **86**(12–13), 1781-1788.

Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., Zimmerman, A.R. 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*, **89**(11), 1467-1471.

6. Análisis de ciclo de vida

6.1 Introducción

De acuerdo al quinto informe (AR5) del panel intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC, 2014), las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero (GEI) han aumentado a niveles sin precedentes, a pesar del número creciente de políticas adoptadas para reducir el cambio climático. Las emisiones aumentaron más rápidamente entre los años 2000 y 2010 (incremento promedio de 1,0 Gt CO₂eq/año) que en cada una de las tres décadas anteriores.

Dentro del mismo informe se ha estimado que la proporción de GEI asociados a la agricultura, silvicultura y otros usos del suelo es aproximadamente un cuarto del total de las emisiones antropogénicas de GEI (entre 10 y 12 Gt CO₂eq/año), provenientes principalmente de la deforestación, emisiones del laboreo del suelo agrícola y fertilización, y la ganadería. Sin embargo, se espera que estas emisiones se reduzcan debido a la disminución de la deforestación y a un incremento en la reforestación, convirtiendo este sector en un sumidero de dióxido de carbono antes de finales de siglo. En agricultura, las opciones de mitigación con menores costes son: el apropiado manejo de las tierras de cultivo y pastizales, así como la restauración de los suelos orgánicos.

El sector vitivinícola es consciente de su vulnerabilidad ante el cambio climático, que está provocando la alteración de las propiedades del vino debido a su estrecha dependencia de las características del entorno. En España este sector ha puesto en marcha una serie de políticas para la reducción de emisiones de GEI generadas por su actividad, además de la elaboración de productos con mayor valor añadido que asegura y refuerza su presencia en el escenario internacional (Cuadrat, 2011).

Actualmente, la sociedad es consciente de la carga medioambiental asociada a la producción de alimentos. Existe un grupo de consumidores, cada vez mayor, con criterios ecológicos y éticos para seleccionar los productos que consumen (Andersson et al., 1994). En los países desarrollados los consumidores buscan productos con bajo impacto ambiental (de Boer, 2003).

Una de las herramientas más utilizadas para evaluar los efectos ambientales de un producto de consumo, servicio o actividad a lo largo de su vida es el Análisis de Ciclo de Vida (ACV), conocido también como análisis “de la cuna a la tumba” (Roy et al., 2009).

El uso del ACV se ha convertido en un mecanismo reconocido para evaluar y realizar informes sobre el comportamiento medioambiental de productos y servicios, principalmente por su

carácter holístico, asegurando la comprensión del análisis medioambiental y por su metodología estandarizada que garantiza la reproducibilidad (ISO 14040:2006, ISO 14044:2006).

De acuerdo a la norma ISO 14044:2006, existen cuatro fases en un estudio de ACV que se describen a continuación:

1) Fase de definición del objetivo y del alcance

El alcance de un ACV, incluyendo los límites del sistema y el nivel de detalle, depende del tema objeto de estudio y del uso previsto. La profundidad y amplitud del análisis puede diferir considerablemente dependiendo del objetivo de un ACV en particular.

2) Fase de análisis de inventario

La fase de análisis de inventario del ciclo de vida consiste en una recopilación de los datos de entrada/salida en relación con el sistema bajo estudio para cumplir los objetivos definidos. Esta etapa del ACV puede requerir de una gran inversión de tiempo, dependiendo de la disponibilidad de la información.

3) Fase de evaluación del impacto ambiental

La fase de la evaluación del impacto ambiental del ciclo de vida tiene como objetivo proporcionar información adicional para facilitar la evaluación de los resultados del inventario del ciclo de vida de un producto, sistema o servicio con la intención de comprender su relevancia en el ámbito medioambiental.

4) Fase de interpretación

La interpretación del ciclo de vida es la fase final en la que se resumen y discuten los resultados del análisis del inventario, de la evaluación del impacto del ciclo de vida o de ambos como base para las conclusiones, recomendaciones y toma de decisiones de acuerdo con el objetivo y alcance definidos.

Existen varias publicaciones que han utilizado el ACV para analizar los impactos medioambientales vinculados al sector vitivinícola (Bosco et al., 2011; Point et al., 2012; Vázquez-Rowe et al., 2012). Además, otros estudios resaltan la utilidad del uso de la “huella de carbono” para evaluar los resultados medioambientales en este sector (Pattara et al., 2012; Weidema et al., 2008).

El término “huella de carbono” que para muchos resulta familiar, representa un barómetro que puede utilizar cualquier organización o empresa de cara a medir su nivel de responsabilidad social, además de suponer un elemento de concienciación, que les permite por otro lado estudiar la eficiencia energética de todos sus procesos. Asimismo, constituye una herramienta de

diferenciación que potencia la imagen de marca, agrega valor al producto y ofrece ventajas competitivas para ganar nuevos mercados (Cuadrat, 2011).

La huella de carbono es un indicador de la carga medioambiental basada en el balance de carbono a lo largo de la vida de un producto o servicio, mientras que la metodología del análisis de ciclo de vida incluye una mayor cantidad de aspectos e indicadores para alcanzar distintas metas. Una ventaja de determinar la huella de carbono (respecto a un ACV) es que resulta más sencillo de interpretar para los accionistas de una empresa, consumidores y opinión pública en general, ya que resulta más familiar relacionar las emisiones de CO₂ con el cambio climático, fenómeno conocido por la mayoría de la población general y los responsables políticos (Vázquez-Rowe et al., 2013).

Toda actividad que se realiza involucra el uso de recursos abióticos lo cual repercute sobre el medio ambiente, y puede tener tanto efectos positivos como negativos. El conocer la causa y efecto de los impactos que la actividad estudiada provoca en el medio ambiente, ofrece la oportunidad de tomar decisiones para promover los efectos positivos y disminuir o eliminar los negativos en la medida de lo posible. En este capítulo se desarrollará un análisis de ciclo de vida para el uso del pirolizador térmicamente autosostenible y móvil descrito previamente en el Capítulo 5. Se evaluará la capacidad de reducir las emisiones de CO₂ en la industria vitivinícola mediante el almacenamiento de carbono en formas estables (biochar) en el suelo.

6.2 Material y métodos

6.2.1 Objetivo, alcance y herramientas del ACV

El objetivo de este Análisis de Ciclo de Vida es la determinación del potencial de reducción de la huella de carbono en la producción de vino, para la bodega considerada en el caso de estudio, mediante la producción de biochar a partir de la madera de cepas arrancadas y su posterior incorporación al suelo.

Para dicha evaluación, sólo se considera la capacidad del biochar para permanecer estable ante la actividad de los microorganismos presentes en el medio actuando como sumidero de carbono. Otros beneficios del uso del biochar (descritos a lo largo del Capítulo 5) por ejemplo: el aumento de la producción de los cultivos, la menor intensidad de riego debido a una mayor capacidad de

retención de agua, la disminución de la cantidad de fertilizantes químicos, entre otros, no se consideran.

En el desarrollo del estudio, se han seguido las recomendaciones de las normas UNE-EN ISO 14040:2006 “Principios y marco de referencia del Análisis del Ciclo de Vida” y UNE-EN ISO 14044:2006 “Requisitos y directrices del Análisis del Ciclo de Vida”.

Se han utilizado los datos generados a lo largo de la evolución del proyecto, como son los ensayos para la producción de biochar en la planta piloto y el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil, así como información facilitada por el personal de las empresas participantes en el proyecto. Parte de esa información se ha transmitido por medio de cuestionarios y comunicaciones personales.

La base de datos Ecoinvent, se ha tomado como referencia directa para algunos de los parámetros establecidos en el presente ACV. Se trata de la base de datos más consultada y utilizada a nivel mundial para la realización de estudios de Análisis de Ciclo de Vida.

Además, se ha empleado el programa SimaPro (System for Integrate Environmental Assessment of Products) versión 7.3.3, como herramienta informática de apoyo, para la elaboración del presente ACV.

6.2.2 Unidad funcional del ACV

La unidad funcional (UF) define la cuantificación de las funciones identificadas del producto o servicio objeto del estudio. El propósito de la UF es proporcionar una referencia a la cual se relacionan las entradas y salidas del sistema y es necesaria para asegurar que los resultados del Análisis de Ciclo de Vida sean comparables. El carácter comparativo de los resultados del ACV es particularmente crítico cuando se evalúan sistemas diferentes ya que hay que asegurar que las comparaciones se realizan sobre una base común.

Como unidad funcional (UF) para el sistema de pirólisis se ha tomado la cantidad de madera de cepas arrancadas (MCA) promedio (kg o t.) proveniente de cada una de las fincas consideradas en el estudio. La cantidad promedio de madera extraída por hectárea es de 15 t/año. La madera se deja secar al aire alrededor de un año lo cual reduce su contenido en humedad de un 35% inicial hasta alrededor del 10%. Con la pérdida de humedad de la madera, la cantidad extraída se reduce a 10,17 t. y ésta es la UF seleccionada para el ACV. Lo cual es el resultado de la cantidad de MCA

recogida en las 21 fincas productoras de uva consideradas, sumando una superficie total de 1430 Ha.

6.2.3 Sistema del ACV

La propiedad fundamental de un sistema se caracteriza por su función. Un sistema se subdivide en un conjunto de procesos unitarios, los cuales se vinculan entre sí mediante flujos de productos intermedios y/o residuos, con otros procesos unitarios y el medio ambiente mediante flujos elementales. La división de un sistema en los procesos unitarios que lo componen, facilita la identificación de entradas y salidas del sistema. Los flujos elementales incluyen la utilización de recursos y las emisiones al aire, los vertidos al agua y al suelo asociados con el sistema.

En este ACV se estudiarán los procesos unitarios de: el transporte de la madera, del biochar y del reactor, la producción de energía eléctrica para el funcionamiento del reactor, el uso de combustible para el calentamiento del reactor y la disposición final del biochar.

Se considerarán los desplazamientos necesarios para llevar la madera hasta el lugar de tratamiento cuando el reactor se encuentra en una ubicación fija. El biochar producido también se transportará desde el sitio de producción hasta el de aplicación. En el caso del reactor móvil, se considerarán los desplazamientos del reactor desde su sitio de almacenamiento hasta las fincas siguiendo una ruta predeterminada para minimizar el recorrido. En cuanto a la aplicación del biochar en el suelo, se considera que la operación se realiza conjuntamente a la aplicación de los tratamientos de fertilización (comúnmente efectuados en los viñedos) por lo tanto no se tendrán en cuenta las emisiones por su aplicación.

Se considerará la incorporación del biochar al suelo como su disposición final. Además se determinará el potencial de captura de CO₂ asociado al uso del pirolizador, ya sea en modo fijo o móvil.

6.2.4 Escenarios a estudiar

Un escenario es el conjunto de consideraciones contempladas para un caso de estudio. El cambio de escenario puede involucrar cambios geográficos del sistema, variaciones en las entradas y salidas al sistema, cambios de rendimiento de los procesos, entre otros, así como la combinación de éstos.

Los escenarios considerados para el producto permiten identificar los efectos de las variaciones de los sistemas sobre el ciclo de vida del objeto de análisis.

El punto de partida es la consideración de un escenario en el que la madera arrancada se quema en zonas próximas a los viñedos. El cálculo de las emisiones de gases, distintos al CO₂, originadas durante la quema de la madera de cepas arrancadas se realizó de acuerdo a las Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero en base anual.

Se estudiarán dos escenarios para el uso del pirolizador:

Escenario 1.- El pirolizador se encuentra fijo en una ubicación determinada. La madera a pirolizar se lleva hasta esa ubicación y el biochar obtenido se transporta hasta el sitio donde será aplicado.

Escenario 2.- El pirolizador se desplaza a las fincas donde se genera el material a tratar, la madera de cepas arrancadas. En este escenario ya no existe el transporte de la madera ni del biochar obtenido, previo a su aplicación al suelo.

El biochar será aplicado al suelo mezclado con compost en una proporción de 1:1 para ambos escenarios.

6.2.5 Reducción de emisiones de CO₂ por botella de vino

La producción anual de botellas de vino a partir de las uvas cosechadas en las 21 fincas que se han considerado en el análisis es de alrededor de 7,1 millones de botellas de 75 cl. En base a la producción anual de botellas, se puede estimar el potencial de secuestro de carbono (para el modo de trabajo planteado en el presente ACV), en gramos equivalentes de CO₂ por botella producida.

$$P_{CO_2} = \frac{TCO_2 \text{ eq}}{BVP} \quad \text{Ec. 6.1}$$

Donde:

P_{CO_2} = potencial de reducción de CO₂ por botella de vino producida

T CO₂ eq = toneladas CO₂ eq evitadas mediante el uso del pirolizador en un año.

BVP = número de botellas de vino producidas en un año.

6.2.6 Límites del ACV

Los límites del sistema de un producto en el ACV son el conjunto de criterios que especifican cuales son los procesos unitarios que forman parte del sistema bajo análisis.

Los límites del sistema para el Análisis de Ciclo de Vida de los escenarios de reactor fijo y móvil se representan en las Figura 6.1 y Figura 6.2, respectivamente. Para el reactor fijo se estudiará la repercusión del transporte de la madera hasta el sitio de tratamiento, y del biochar hasta el lugar de disposición final.

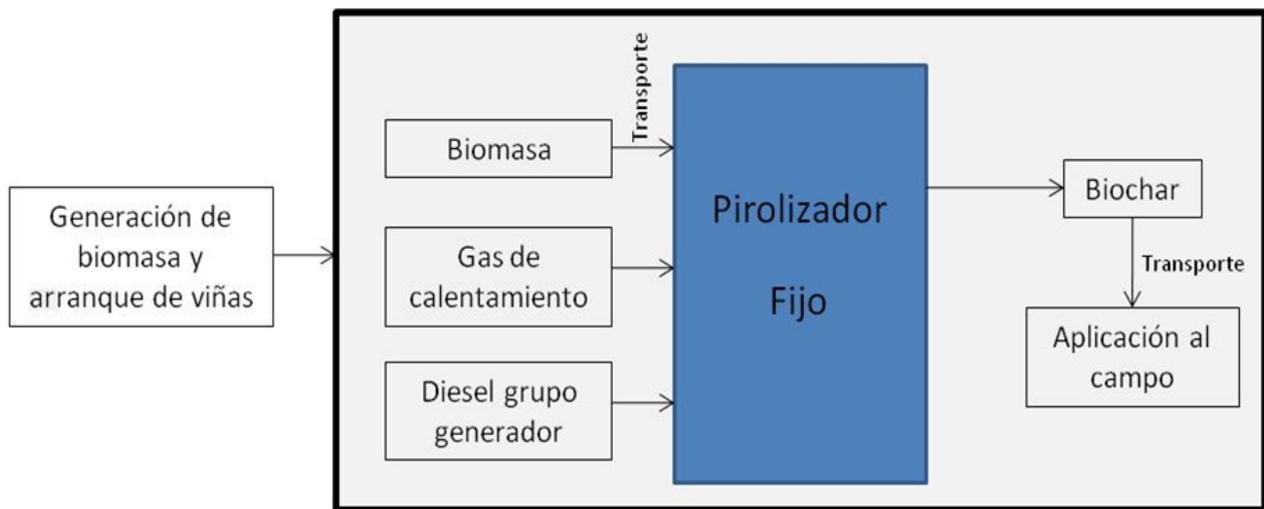


Figura 6.1. Límites del sistema para el caso del pirolizador fijo

En la alternativa del reactor móvil se espera que las emisiones asociadas al transporte sean mucho menores que en el caso del reactor fijo, ya que se elimina la necesidad de mover toda la madera desde su origen hasta el centro de tratamiento.

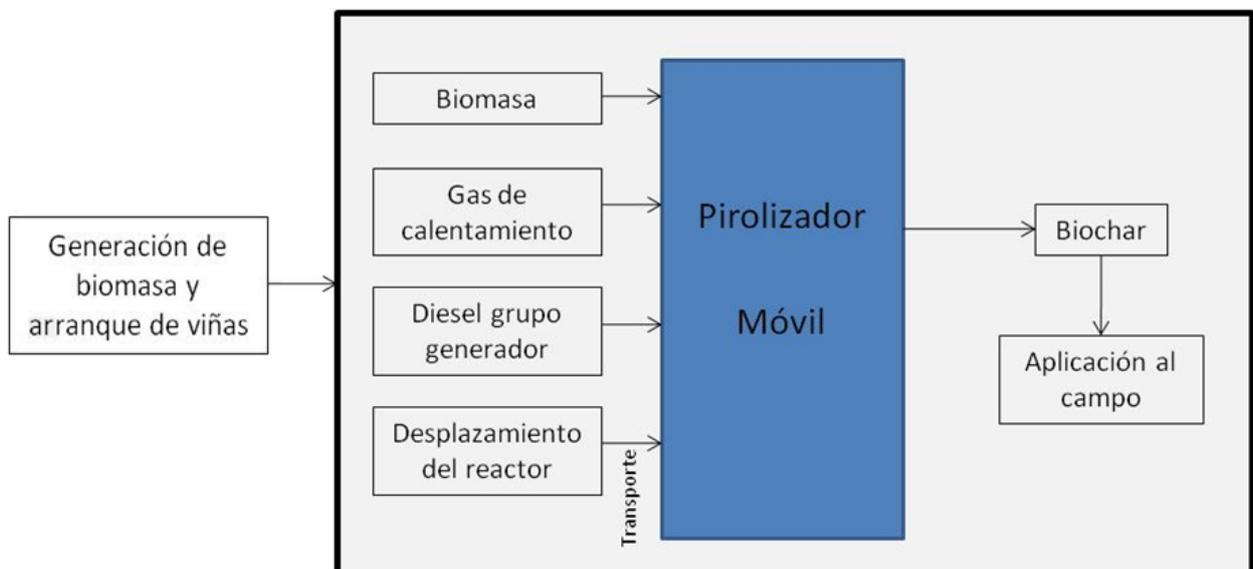


Figura 6.2. Límites del sistema para el caso del pirolizador móvil

Existen estudios de emisiones de CO₂ en la producción de vino (Benedetto, 2013; Vázquez-Rowe et al., 2013) donde se incluyen las cargas ambientales del proceso de viticultura, tales como: la etapa de cuidado en invernadero de las nuevas plantas, su plantación, ciclo de viticultura y vinificación hasta llegar al embotellado del vino. Estos estudios demuestran que los aspectos de mayor influencia sobre las emisiones son el proceso de viticultura y el embotellado (incluyendo la producción de las botellas).

A diferencia de los estudios anteriormente mencionados, la finalidad de este ACV no es la determinación de la huella de carbono por botella de vino producida en la bodega, sino determinar la potencial reducción de emisiones de CO₂ mediante el uso de un pirolizador térmicamente autosostenible. Por lo que las etapas de invernadero de las nuevas viñas, arranque de las cepas viejas, plantación de las nuevas y todo el ciclo de viticultura no se consideran como cargas al sistema de producción de biochar ya que son actividades que se llevan a cabo independientemente de que se realice o no la producción de biochar.

Para los sistemas, las etapas de fabricación y de construcción de infraestructura (si fuese requerida) quedan fuera de los límites del presente ACV.

Como se ha mencionado anteriormente, el biochar obtenido se aplica al suelo de cultivo en una relación uno a uno con compost, por lo que se considera se evita la producción de compost en la misma proporción que la cantidad de biochar producida.

6.3 Etapa de inventario

Los datos de operación del reactor térmicamente autosostenible se registraron durante los ensayos de producción de biochar en campo. Los datos incluyen las etapas de calentamiento y producción de biochar.

6.3.1 Operación del reactor

El pirolizador es térmicamente autosostenible, lo que significa que no requiere un suministro externo de combustible para mantener la temperatura de trabajo (ver descripción en Capítulo 5). Sin embargo, para mantenerlo en funcionamiento es necesario un suministro de energía eléctrica. Para el arranque, hasta la temperatura de régimen en el reactor, se necesita una fuente de calor externa.

Los requerimientos eléctricos del reactor son aportados por un grupo generador de diesel integrado a la arquitectura del pirolizador. Las emisiones de dicho generador se representan por un modelo de generador tomando la base de datos Ecoinvent v2.1 como referencia, y se consideran en función de la UF.

Para la etapa de calentamiento del reactor hasta la temperatura de régimen se utiliza gas propano, en el modelo para el ACV en SimaPro se ha considerado la cantidad de gas propano necesaria para el calentamiento inicial del reactor y para las etapas de recalentamiento después de tratar una UF.

Los datos de partida para el cálculo de las demandas eléctricas y calóricas para el tratamiento de una UF se han obtenido de manera experimental. Se realizaron varios ensayos de producción de biochar a partir de la biomasa de vid registrando los parámetros de interés para describir el funcionamiento del reactor, tales como: caudal de alimentación, temperaturas del proceso, rendimiento de biochar, consumo de gas en calentamiento y recalentamiento del reactor así como consumos de gasóleo en el generador eléctrico.

6.3.1.1 Variación de las jornadas de trabajo del reactor

En base a los datos experimentales del reactor se establecen seis diferentes jornadas de trabajo del equipo de 10, 12 y 24 horas, siendo de lunes a viernes o de lunes a sábado. Estos ciclos de trabajo son iguales si el pirolizador térmicamente autosostenible funciona en modo fijo o móvil.

En la Tabla 6.1 se muestra el tiempo requerido para tratar la cantidad de madera definida como unidad funcional (10,17 t) y el necesario para tratar el total de madera arrancada en un año para cada uno de los ciclos de trabajo del reactor citados anteriormente.

Tabla 6.1. Tiempo requerido para tratar una unidad funcional (UF) y del total de madera arrancada en base anual

Caso	h/día	Días/semana	Días/UF	Semanas/UF	Total MCA (meses)
1	10	5	26	3,70	19,41
2	10	6	22	3,08	16,18
3	12	5	22	3,08	16,18
4	12	6	18	2,57	13,48
5	24	5	11	1,54	8,09
6	24	6	9	1,28	6,74

Las cuatro primeras opciones presentadas en la Tabla 6.1 se descartan debido a que el tiempo necesario para tratar el total anual de madera de cepas arrancadas (MCA) supera un año, lo que significa que se acumularía año tras año. Los casos 5 y 6 son elegibles ya que el tiempo requerido

para tratar el material no supera el año. El tiempo requerido para tratar la MCA de un año varía si el reactor trabaja de forma fija o móvil, en la Tabla A. 1 en la sección de anexos, se presenta un calendario de trabajo del equipo según los casos 5 y 6 de la operación del reactor.

Cuando el reactor trabaja en modo móvil se emplea un día para moverlo de una finca a la siguiente, este hecho causa un desfase en los tiempos respecto al modo de trabajo fijo. En la Tabla 6.2 se presentan los tiempos requeridos para tratar la MCA anual considerando 1 ó 2 días de descanso a la semana y 1 día para el transporte del reactor entre fincas.

Tabla 6.2. Diferencias en los casos 5 y 6 de operación del reactor para funcionamiento en modo móvil y fijo

Caso	Semanas		Días	
	Móvil	Fijo	Móvil	Fijo
5	42	36	294	251
6	32	28	221	196

De los casos planteados de trabajo del reactor se ha elegido el 6 ya que permite reducir el número de días consecutivos para la producción de biochar lo cual también es una ventaja en caso de contratiempos en la producción (factores ambientales, lluvias, personal laboral, etc.).

6.3.2 Transporte de material para pirolizador fijo

Para el caso del pirolizador ubicado en un emplazamiento fijo, debido a que la localización de las fincas es muy dispersa, se ha tomado un valor medio del número total de kilómetros que se recorrerían para llevar al material al punto de tratamiento.

$$dm_{pf} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} x_i \quad \text{Ec. 6.2}$$

Donde:

dm_{pf} = distancia media pirolizador fijo

n = número de fincas

x_i = distancia entre la cada finca y el punto de tratamiento.

Las localizaciones geográficas fueron proporcionadas por Bodegas Torres. En base a las coordenadas UTM de las fincas y sobre un mapa de carreteras se determinaron las distancias entre fincas y el punto de tratamiento. Las distancias correspondientes se recogen en la Tabla 6.3.

Las emisiones asociadas se obtienen en función de la unidad “toneladas-kilómetro” (tkm). El valor de tkm es necesario para asignar la carga por transporte en SimaPro. Dicha unidad es el producto de la carga por los kilómetros que se desplazada dicha carga. En este caso al contar con múltiples localizaciones de fincas, se utiliza la distancia promedio en la determinación de tkm para la carga que se mueve desde cada finca hasta el punto de tratamiento.

Tabla 6.3. Distancias entre las fincas y el punto de tratamiento donde se encuentra el reactor

Finca	Distancia al reactor (km)
Aiguaviva	21,4
Can Gomà	35,8
Fransola	36,4
Garrofet	28,4
Goytisoló	70,5
Les Torres	30,8
El Lloar	106
Mas de baix	73,9
Mas de la Flassada	76,4
Milmanda	72,4
Montagut	32,8
Pierola	38,9
Porrera	94,2
Riudabella	70,9
Sant Miquel	173
Serra d'Almos	105
Sta. Margarida	26,5
Plans de Móra	107
Mas Jané	25,5
Marçà	94,5
Les Muralles	68,2
Total de km	1388,5
Promedio	66,1

El transporte de la madera y del biochar obtenido se realiza con un camión de carga de 7,5 a 16 t. tipo EURO 5, dicho modelo se ha seleccionado de la base de datos Ecoinvent v 2.1.

Tanto la madera de vid como el biochar obtenido se transportan en los camiones descritos anteriormente con el uso de un contenedor metálico de 25 m³. El peso de un contenedor de este tipo es de 2,6 t.

Para llevar la madera de una finca hasta el punto de tratamiento es necesario hacerlo en tres viajes (determinado en los ensayos con el pirolizador) por lo que las tkm totales serán las sumas de los desplazamientos del camión con el contenedor lleno más los desplazamientos del camión con el contenedor vacío. Debido a la cantidad de biochar que se obtiene con el reactor, solo se

6. Análisis de ciclo de vida

requiere un viaje para transportarlo. La Ec. 6.3 permite el cálculo de las toneladas-kilómetro totales asociadas al transporte de la madera para el caso del reactor fijo.

$$tkm_{pf} = \left[\frac{UF}{n} + 2P_c \right] * dm_{pf} * n \quad \text{Ec. 6.3}$$

Donde:

tkm_{pf} = toneladas-kilómetro para pirolizador fijo

UF = unidad funcional

P_c = peso del contenedor

dm_{pf} = distancia media pirolizador fijo (Ec. 6.2)

n = número de viajes

Ecuación válida para igual número de desplazamientos con carga que en vacío.

Como el reactor se encuentra fijo, el biochar una vez producido se debe llevar hasta el punto donde se aplicará al suelo. Para esta operación se ha considerado la misma distancia promedio que para el caso de la madera. Sin embargo, la cantidad de biochar a transportar no es la misma que de madera. El proceso de pirólisis tiene un rendimiento de producción de biochar del 26,7%, por lo que cada tonelada de madera que se trata produce 267 kg de biochar.

Por cada UF se obtendrá una cantidad de biochar de acuerdo a la siguiente expresión (Ec. 6.4):

$$CDB = UF * \eta_{biochar} \quad \text{Ec. 6.4}$$

Donde:

CDB = cantidad de biochar por unidad funcional

UF = unidad funcional

$\eta_{biochar}$ = rendimiento de biochar en fracción decimal (0,267)

El biochar se transporta en un camión idéntico al utilizado para transportar la biomasa. La ecuación 6.5 permite el cálculo de las tkm asociadas al transporte del biochar.

$$tkm_{biochar} = (CDB + 2P_c) * dm_{pf} * n \quad \text{Ec. 6.5}$$

Donde:

tkm_{biochar} = toneladas-kilómetro para pirolizador fijo

P_c = peso del contenedor

CDB = cantidad de biochar por unidad funcional

dm_{pf} = distancia media pirolizador fijo (Ec. 6.2)

n = número de viajes

Ecuación válida para igual número de desplazamientos con carga que en vacío.

Las tkm consideradas para el pirolizador en modo fijo son la suma de los valores encontrados mediante las ecuaciones Ec. 6.3 y Ec. 6.5.

6.3.3 Transporte de material para el pirolizador móvil

En el caso del pirolizador móvil, se tiene la ventaja de que éste se puede llevar al lugar donde se encuentra la madera a tratar. Con la flexibilidad de mover el reactor, se elimina el desplazamiento de la madera hasta el punto de tratamiento y del biochar hasta el punto de aplicación al suelo.

Se ha diseñado un recorrido entre fincas mediante el cual se reduce el número total de kilómetros recorridos, disminuyendo a su vez las emisiones asociadas al transporte. La ruta para el reactor se determinó en base a la localización de las fincas y el menor recorrido posible en un mapa de carreteras. La ruta establecida se presenta en la Tabla 6.4.

Para el caso del reactor móvil, el desplazamiento que se realiza es el del propio reactor. Para determinar las tkm es necesario conocer el peso del reactor y la distancia promedio de desplazamiento del reactor. La UF en este escenario sigue siendo la misma que para el caso del reactor fijo.

Los escenarios son comparables ya que una vez el reactor se encuentra en el lugar de trabajo tratará la misma cantidad de madera, en las mismas condiciones que en el caso fijo. Por lo tanto, el rendimiento de biochar será el mismo que en el caso anterior. Además, los recursos que utiliza el reactor para tratar la madera son los mismos independientemente si el reactor está fijo o en cualquier finca del sistema estudiado.

Tabla 6.4. Recorrido del reactor móvil

Desde	Hasta	Distancia (km)
Vivero Viu la Vinya	Pierola	39,4
Pierola	Sta. Margarida	19,9
Sta. Margarida	Les Torres	6,2
Les Torres	Fransola	24
Fransola	San Miquel	143
San Miquel	Can Gomá	138
Can Gomá	Mas Jané	8,6
Mas Jané	Garrofet	8,8
Garrofet	Montagut	5,7
Montagut	Milmanda	42,9
Milmanda	Les Muralles	3,4
Les Muralles	Goytisoló	1,1
Goytisoló	Riudabella	1,5
Riudabella	Mas de Baix	3,2
Mas de Baix	Porrera	41,3
Porrera	El Lloar	21,7
El Lloar	Plans de Móra	21,4
Plans de Móra	Serra d'Almos	9,9
Serra d'Almos	Marçà	14,5
Marçà	Mas de la Flassada	38,2
Mas de la Flassada	Aiguaviva	50,9
Aiguaviva	Vivero Viu la Vinya	21,6
Distancia total de recorrido		665,2
Promedio		30,20

La distancia promedio de desplazamiento del reactor móvil se estima a partir de la siguiente ecuación:

$$dm_{pm} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} x_i \quad \text{Ec. 6.6}$$

Donde:

dm_{pm} = distancia media pirolizador móvil

n = número de desplazamientos del reactor

x_i = distancia que se desplaza el reactor entre dos fincas siguiendo la ruta predeterminada.

Las toneladas-kilómetro del escenario se determinan mediante la siguiente ecuación:

$$tkm_{pm} = PDR * dm_{pm} \quad \text{Ec. 6.7}$$

Donde:

tkm_{pm} = toneladas-kilómetro para pirolizador móvil

PDR = peso del reactor (13 t.)

dm_{pm} = distancia media pirolizador móvil

El biochar producido no se transporta a ningún otro lugar, se aplica al suelo de cultivo en el mismo sitio donde la madera ha sido tratada.

6.3.4 Disposición final del biochar

El biochar producido será depositado en el suelo debido a su capacidad para permanecer estable ante la actividad de los microorganismos presentes en el medio, actuando como sumidero de carbono y evitando la emisión de gases de efecto invernadero (GEIs) que se generarían por la quema del producto o la descomposición de la madera no carbonizada.

En el biochar existen distintas formas de carbono; lábil y estable. El carbono lábil o de fácil degradación se transforma en CO_2 en periodos de tiempo muy cortos, se considera un que constituye un 15% del total del carbono presente en el biochar, y no contribuye al secuestro de carbono a largo plazo (Hammond et al., 2011, Ibarrola et al., 2012). Una vez liberado el carbono lábil, se estima que del carbono estable restante se perderá un 20% en un periodo de 100 años. Por lo que el carbono estable a largo plazo, considerado como secuestrador de carbono, es el 68% del contenido inicial del biochar (Hammond et al., 2011). En el Capítulo 5 se determinaron las proporciones de las formas de C anteriormente descritas, dichos contenidos fueron: 0,22%, 2,76% y 97,02% para C lábil, C degradable en un periodo de 100 años y C altamente estable, respectivamente. Como se utilizará el método *CML 2 baseline 2000* que involucra el análisis de impacto del *IPCC 2001 GWP 100 a*, el cual trabaja en un marco temporal de 100 años, sólo la fracción de C altamente estable restante pasados 100 años será contabilizada en el secuestro de carbono.

6.3.5 Producción de vino.

La bodega vitivinícola tiene una producción de 7,1 millones de botellas de vino correspondiente a la producción de uvas obtenida en las fincas (viñedos) contempladas en este ACV.

En la Tabla 6.5 se resumen los datos de partida para el ACV.

Tabla 6.5. Datos de partida para el Análisis de Ciclo de Vida de la producción de biochar a partir de madera de cepas arrancadas

Descripción	Valor (unidad)	Fuente
Relacionados con el ACV		
Unidad Funcional	10,17 (t)	Calculado
Botellas de vino producidas (75 cl)	7,1 (millones)	B. Torres
Número de fincas (viñedos) en el estudio	21	B. Torres
Total de MCA al año	213,53 (t)	B. Torres
Contenido de cenizas de MCA	13,35 (% peso seco)	Cap. 5
Emisiones producción de compost	0,86 (kg CO ₂ /kg compost)	Base datos Ecoinvent
Relacionados con el reactor		
Capacidad de tratamiento	55 (kg/h)	Cap. 5
Rendimiento de biochar	26,7 (% peso material alimentado)	Cap. 5
Consumo gas propano (17°C - 790°C)	19,65 (kg)	Cap. 5
Consumo gas propano (200°C - 790°C)	8,45 (kg)	Cap. 5
Consumo de diésel generador	0,628 (L/h)	Cap. 5
Peso del reactor	13 (t)	Mecanotaf
Relacionados con el transporte		
Tipo de camión para MCA	EURO5; 7,5-16 (t)	Base datos Ecoinvent
Tipo de camión para biochar	EURO5; 7,5-16 (t)	Base datos Ecoinvent
Tipo de camión para reactor	EURO5; 7,5-16 (t)	Base datos Ecoinvent
Distancia promedio reactor fijo	66,1 (km)	Calculado
Distancia promedio reactor móvil	30,2 (km)	Calculado
Toneladas-kilómetro reactor fijo	1882,88 (tkm)	Calculado
Toneladas-kilómetro reactor móvil	392,3 (tkm)	Calculado
Relacionados con el biochar		
Carbono presente en el biochar	58,59 (% base seca)	Cap. 5
Carbono lábil del biochar (meses)	0,22 (% C)	Cap. 5
Carbono estable (100 años)	2,76 (% C)	Cap. 5
Carbono altamente estable (>100 años)	97,02 (% C)	Cap. 5

6.4 Análisis del impacto ambiental

Para la etapa del análisis de impacto ambiental del ACV se utilizó el método *CML 2 baseline 2000*.

El método empleado para analizar el perfil medioambiental de los sistemas evaluados tiene en cuenta las siguientes 10 categorías de impacto:

- El agotamiento de recursos abióticos (*Depletion of abiotic resources*)

Esta categoría de impacto se refiere a la protección del bienestar humano, la salud humana y del ecosistema. Esta categoría de indicador de impacto está relacionada con la extracción de minerales y combustibles fósiles debido a las entradas en el sistema. El factor de agotamiento abiótico se determina para cada extracción de minerales y combustibles fósiles (kg equivalentes de antimonio/kg de extracción) sobre la base de las reservas y el ritmo de explotación. El ámbito geográfico de este indicador es a escala global.

- El cambio climático (*Climate change*)

El cambio climático puede provocar efectos adversos sobre la salud de los ecosistemas, la salud humana y el bienestar material. El cambio climático está relacionado con las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. El desarrollo de los factores de caracterización está basado en el modelo elaborado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. Los factores se expresan como Potencial de Calentamiento Global para un horizonte de tiempo de 100 años en el método de análisis "IPCC 2001 GWP 100a", en kg de CO₂/kg de emisiones. El ámbito geográfico de este indicador es a escala global.

- El agotamiento del ozono estratosférico (*Stratospheric ozone depletion*)

Debido a la disminución del ozono estratosférico, una mayor fracción de la radiación UV-B llega a la superficie terrestre, esto puede tener efectos nocivos sobre la salud humana, la salud animal, ecosistemas terrestres y acuáticos, ciclos bioquímicos y en los materiales. Esta categoría es a escala mundial. El modelo de caracterización fue desarrollado por la Organización Meteorológica Mundial y define el potencial de deterioro de la capa de ozono de diferentes gases (kg de CFC-11 equivalente/kg de emisión). El ámbito geográfico de este indicador es a escala global con lapso de tiempo infinito.

- Toxicidad humana (*Human toxicity*)

Esta categoría se refiere a los efectos de las sustancias tóxicas en el ambiente para el ser humano. Los riesgos para la salud por exposición en el ambiente de trabajo no están incluidos. Los factores de caracterización del Potencial de Toxicidad en Humanos, se calculan de acuerdo al Sistema Uniforme para la Evaluación de Sustancias adaptado para ACVs (USES-LCA por sus siglas en inglés) considerando el destino, la exposición y los efectos de las sustancias tóxicas para un horizonte de tiempo infinito. Para cada sustancia tóxica su HTP se expresa como emisiones equivalentes de 1,4-diclorobenceno/kg. El ámbito geográfico de este indicador determina el destino de una sustancia y puede variar entre la escala local y global.

- Eco-toxicidad acuática para agua dulce (*Fresh-water aquatic eco-toxicity*)

Esta categoría de indicador se refiere a los efectos de las emisiones de sustancias tóxicas al aire, agua y suelo sobre los ecosistemas de agua dulce. El potencial de eco-toxicidad incluye, la exposición y los efectos de las sustancias tóxicas. El horizonte temporal es infinito.

- Eco-toxicidad marina (*Marine eco-toxicity*)

La eco-toxicidad marina se refiere a los impactos de las sustancias tóxicas en los ecosistemas marinos (véase la descripción de la toxicidad de agua dulce).

- Eco-toxicidad terrestre (*Terrestrial ecotoxicity*)

Esta categoría se refiere a los impactos de las sustancias tóxicas en los ecosistemas terrestres (véase la descripción de la toxicidad de agua dulce).

- La formación de foto-oxidantes (*Photo-oxidant formation*)

La formación de foto-oxidantes es la formación de sustancias reactivas (principalmente ozono) que son perjudiciales para la salud humana y los ecosistemas, y que además pueden dañar los cultivos. Este problema también se indica con "smog de verano". El smog de invierno está fuera del alcance de esta categoría. El Potencial de Creación de Ozono Fotoquímico para la emisión de sustancias a la atmósfera se expresa en kg equivalentes de etileno/kg de emisiones. El lapso de tiempo es de 5 días y la escala geográfica varía entre la escala local y continental.

- Acidificación (*Acidification*)

Las sustancias acidificantes causan una amplia gama de impactos en el suelo, aguas subterráneas, aguas superficiales, organismos, ecosistemas y materiales (edificios). El Potencial de Acidificación para las emisiones a la atmósfera describe el destino y depósito de sustancias acidificantes. El PA se expresa como kg equivalentes de SO₂/kg de emisión. El lapso de tiempo es infinito y la escala geográfica varía entre la escala local y escala continental.

- La eutrofización (*Eutrophication*)

La eutrofización incluye todos los impactos debidos a niveles excesivos de macronutrientes en el medio ambiente causados por las emisiones de nutrientes al aire, agua y suelo. El potencial de eutrofización se basa en el procedimiento estequiométrico de Heijungs et al., (1992), y se expresa como kg equivalentes de PO₄³⁻/kg. El destino y la exposición no está incluido, el período de tiempo es infinito, y la escala geográfica varía entre la escala local y continental.

Las comparaciones de los distintos escenarios se harán bajo la categoría de *cambio climático* (*Climate change*). Finalmente se hará una comparación de los impactos de los escenarios sobre todas las categorías de impacto del método CML 2 baseline 2000.

6.5 Resultados y discusión

Los resultados que se presentan a continuación están relacionados con la categoría de calentamiento global “*Climate change IPCC 2001 GWP 100a*” del análisis de impacto ambiental (descrito en el apartado 6.4). Una vez determinados los impactos de los sistemas estudiados sobre el calentamiento global, se calculará la potencial reducción en la huella de carbono de la producción de vino en la bodega del estudio. Así mismo, también se compararán las categorías de impacto ambiental restantes.

En los diagramas de red que se presentan a continuación, las flechas rojas representan las emisiones de CO₂ eq y las verdes las evitadas y su grosor es proporcional al grado de influencia sobre el ciclo de vida. El signo negativo de algunas cifras representa la cantidad evitada de CO₂ eq

6.5.1 Quema de madera en el campo

La Figura 6.3 muestra el diagrama de red del ciclo de vida del sistema de referencia. En este sistema la madera se quema en el campo y las cenizas se dejan en el sitio. Los cálculos están basados en la UF, es decir, los resultados corresponden a las 10,17 toneladas de madera quemada en el campo.

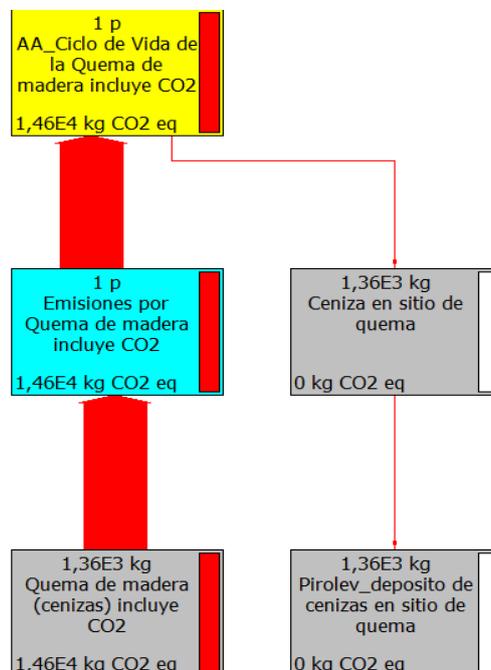


Figura 6.3. Diagrama de red para el ciclo de vida de la madera en el sistema de referencia (la madera se quema en el campo)

6. Análisis de ciclo de vida

La quema de la madera genera 13,6 t de CO₂ y 678 kg de CO. Este último evolucionará a CO₂ en la atmósfera y, junto a las 13,6 t de CO₂, suman 14,6 t de CO₂, sin embargo estas emisiones serán fijadas por las nuevas cepas plantadas. Existen otras categorías de impacto al medio ambiente asociadas a la ceniza dejada en el campo que se presentarán más adelante, junto al resto de categorías de impacto de los sistemas estudiados, puesto que no tienen influencia sobre el CO₂ emitido por la quema. Si bien teóricamente la fijación de CO₂ por las nuevas cepas equilibra las emisiones de la quema, esto no ofrece beneficios más allá de un balance de carbono cercano a la neutralidad. Si se pretende disminuir la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera se deben utilizar tecnologías que logren fijar carbono de forma estable por largos periodos de tiempo.

6.5.2 Reactor de pirólisis

El reactor de pirólisis durante su funcionamiento no requiere de energía externa para mantener la temperatura en la zona de pirólisis ya que utiliza el gas y vapores condensables en la cámara de combustión. Para alcanzar las condiciones de temperatura de operación en la etapa inicial de calentamiento se utiliza gas propano y para cubrir las necesidades eléctricas durante la operación se hace uso un generador eléctrico de gasoil. En la Figura 6.4 se muestra el diagrama del reactor con los flujos de entrada de los combustibles utilizados.

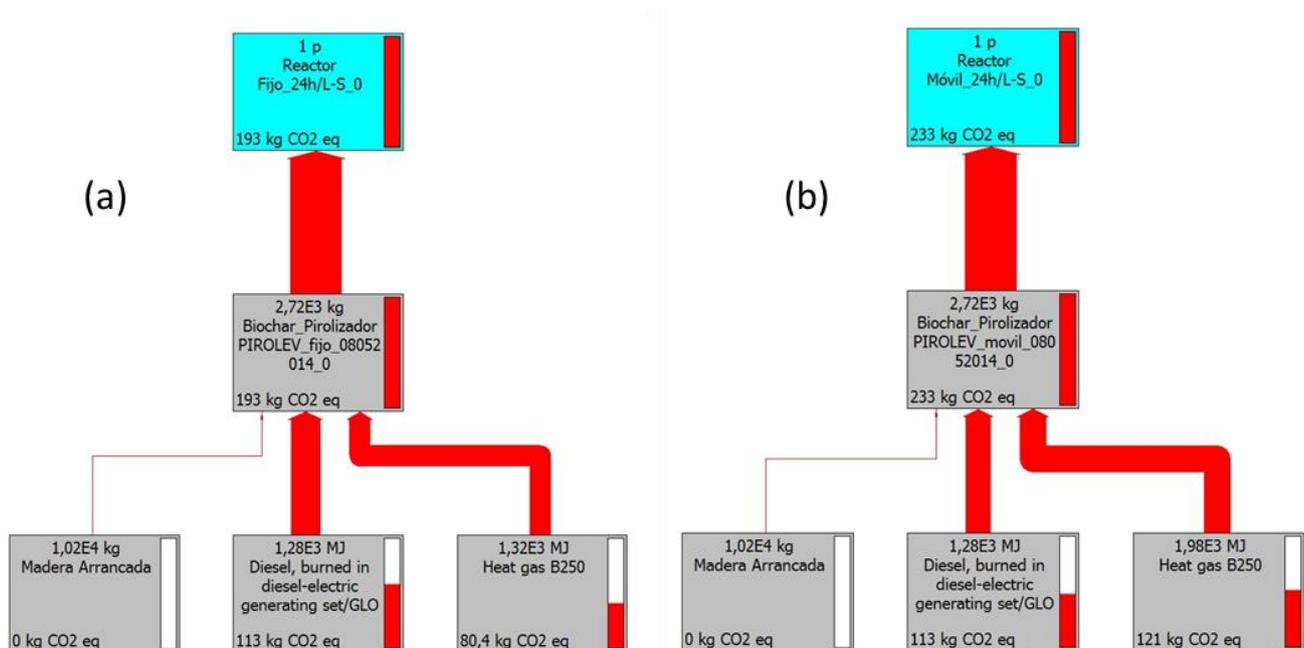


Figura 6.4. Diagrama de red del proceso del reactor de pirólisis, (a) reactor trabajando en modo fijo y (b) en modo móvil

Las emisiones de CO₂ en la operación del reactor se deben al uso de combustibles fósiles durante la etapa de calentamiento y a la producción de electricidad en el generador. La ventaja de tener un generador integrado a la arquitectura del reactor, es la de poder operar en sitios donde no haya puntos de conexión a la red eléctrica. Hasta el momento, parece menos desfavorable la quema de la madera, sin embargo, aún no se ha completado el ciclo de vida del biochar producido en el pirolizador, para ello hay que analizar la etapa de la disposición final del biochar. El consumo de gas para el calentamiento es superior en el modo móvil Figura 6.4 (b) debido al aumento de ciclos de calentamiento al ser desplazado entre los viñedos.

6.5.2.1 Reactor fijo

La Figura 6.5 muestra el diagrama de red del ciclo de vida del escenario “reactor fijo”. En el modelo ya se han integrado los procesos de transporte de la madera y del biochar, así como la producción de compost evitada y la disposición final del biochar producido.

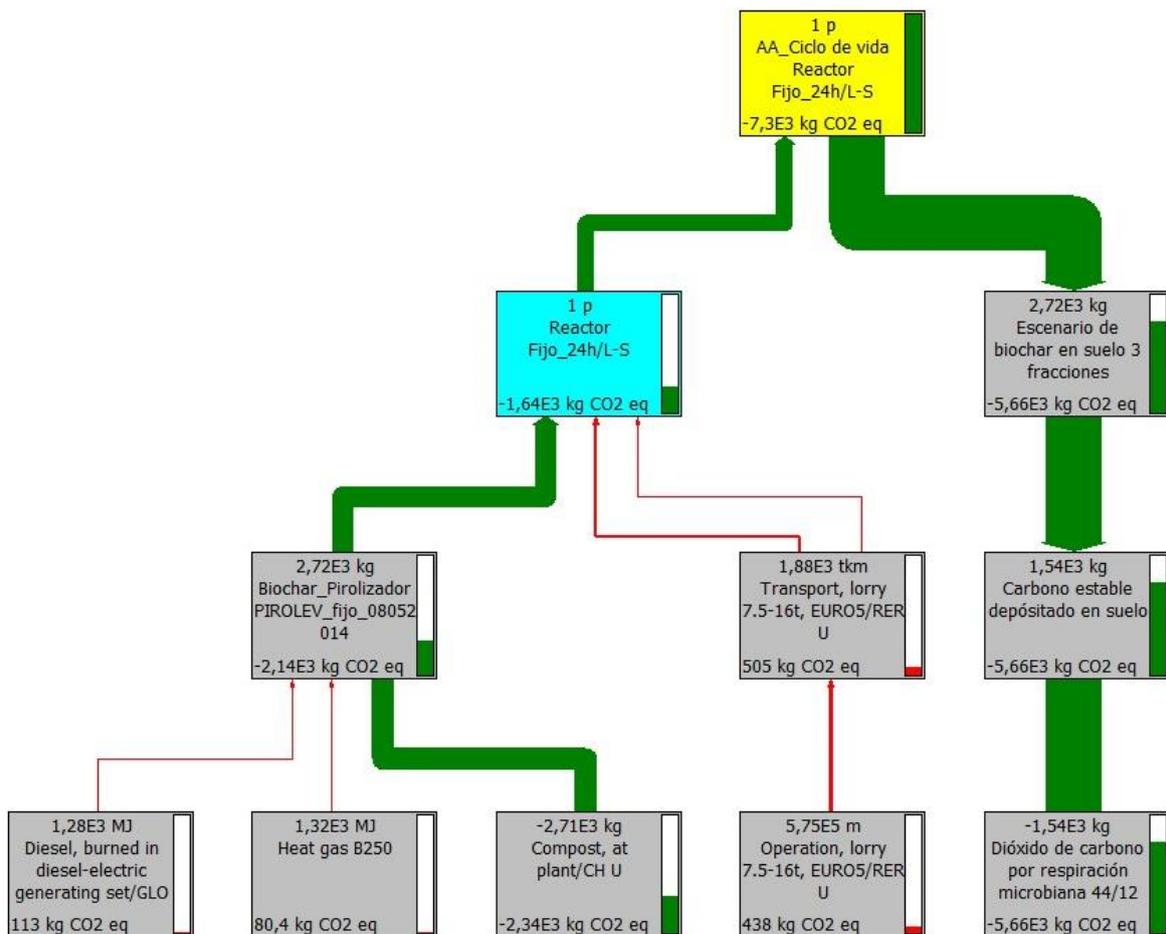


Figura 6.5. Diagrama de ciclo de vida del escenario reactor fijo

6. Análisis de ciclo de vida

Como se observa en el diagrama (Figura 6.5), por cada UF se obtienen 2,72 t de biochar que se incorporarán al suelo. Aplicando los factores de estabilidad del carbono presente en el biochar (ver Tabla 6.5), la cantidad de emisiones evitadas de CO₂ (debido al carbono altamente estable del biochar) son 5,66 t CO₂ eq/UF.

La cantidad de compost no producido debido al reemplazo por el biochar evita la emisión de 2,34 t de CO₂ eq/UF.

El balance entre las emisiones evitadas y las generadas durante la producción del biochar (incluye el transporte y uso de combustibles del reactor) es de -7,30 t CO₂ eq/UF (153,30 t CO₂ eq/año). Por lo que considerando el total de madera de cepas arrancadas al año, el uso del pirolizador extrae del ciclo de carbono 118,86 t CO₂ eq al aplicar el biochar al suelo y evita la emisión de otras 34,44 t CO₂ eq/año que es el balance de las emisiones evitadas por la menor producción de compost y las emisiones por el uso de combustibles convencionales.

6.5.2.2 Reactor móvil

En la Figura 6.6 se muestra el diagrama de red del ciclo de vida del escenario “reactor móvil”.

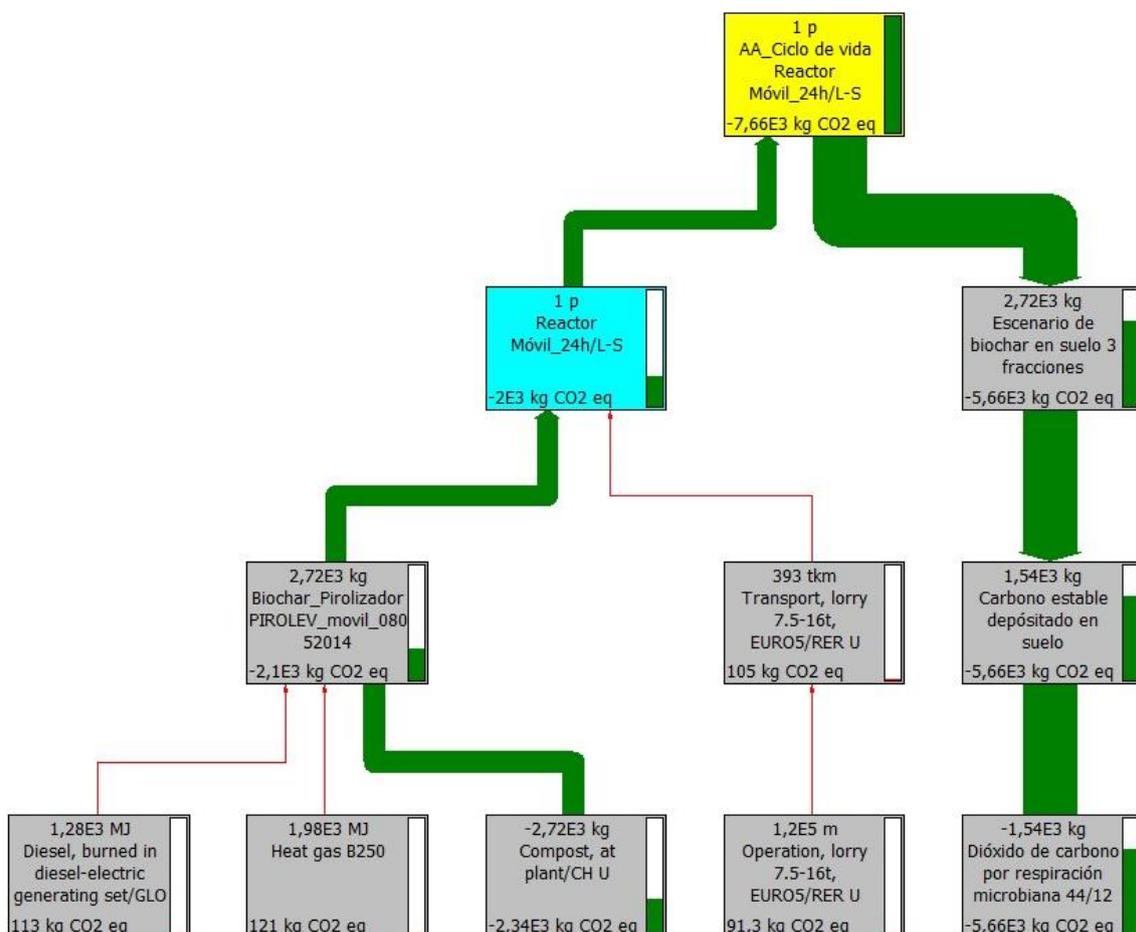


Figura 6.6. Diagrama de red del ciclo de vida del escenario reactor móvil

El diagrama de red (Figura 6.6), muestra la reducción de las emisiones asociadas al proceso del transporte desde 0,505 t CO₂eq del reactor fijo, hasta las 0,105 t CO₂eq para el móvil.

Esta reducción se logra al evitar el desplazamiento de la madera y del biochar, ya que el resto de condiciones para la producción del biochar son idénticas para el reactor fijo y móvil, a excepción del uso de gas propano para el calentamiento. La diferencia surge porque trabajando con el reactor en modo móvil, una vez que se ha tratado el material de una finca, el reactor debe ser transportado a la siguiente y ser calentado nuevamente para operar mientras que, en el reactor en modo fijo al acabar de tratar la madera correspondiente a una finca se puede continuar con el material de la siguiente pues ya ha sido trasladado hasta la ubicación del reactor. Sin embargo, este ligero aumento en el uso de gas propano en modo móvil se compensa por la gran disminución del uso de transporte de material requerido si el reactor estuviese fijo.

Las emisiones de CO₂ eq y el carbono extraído del ciclo del carbono son iguales que las del caso anterior. Sin embargo el balance global de emisiones evitadas es mayor, -7,66 t CO₂eq/UF (160,88 t CO₂ eq/año) debido a la disminución de emisiones asociadas al transporte.

6.5.3 Reducción de emisiones de CO₂ por botella de vino

Para determinar el potencial de disminución de la huella de carbono, mediante el uso del pirolizador, en la producción de vino para la bodega del caso de estudio se aplicará la Ec. 6.1 a los datos obtenidos en la etapa de análisis de impacto ambiental.

En la Tabla 6.6 se resumen los datos de emisiones de CO₂ eq asociadas al transporte, la operación del reactor, la sustitución de compost y la aplicación del biochar en el suelo así como la estimación del potencial de reducción de la huella de carbono por botella de vino producida.

Tabla 6.6. Potencial de reducción de huella de carbono por botella de vino (75 cl) producida en la bodega

Descripción	Reactor fijo	Reactor móvil	Quema de madera
Emisiones por transporte (t CO ₂ eq/UF)	0,51	0,11	0
Emisiones por operación de reactor (t CO ₂ eq/UF)	0,19	0,23	0
Emisiones evitadas por sustitución de compost (t CO ₂ eq/UF)	-2,34	-2,34	0
Emisiones evitadas por aplicación de biochar al suelo (t CO ₂ eq/UF)	-3,97	-3,97	0
Balance de emisiones (t CO₂eq/UF)	-7,30	-7,66	0
Emisiones evitadas por año (t CO ₂ eq/año)	-153,33	-160,88	0
Cantidad de botellas (75 cl)	7,10E+06	7,10E+06	7,10E+06
Disminución de CO₂ eq por botella (g CO₂eq/botella)	-21,60	-22,66	0,00

La diferencia entre operar el reactor en forma fija o móvil puede parecer poco significativa, aproximadamente 1 g CO₂eq/botella de diferencia, sin embargo esto involucra una disminución del 79,16% (respecto al modo fijo) del uso de vehículos para transporte de material cuando se realiza con un reactor móvil. Además, otros posibles beneficios del biochar en el suelo (ver capítulo 5) no se han considerado, por ejemplo un aumento en la producción de uva, la mejora en la eficiencia de los tratamientos de fertilización al evitar que se pierdan con la lluvia (o regadío), ya que la porosidad del biochar evita su lavado lo que reduce la cantidad de aplicaciones, entre otros. Estos beneficios pueden repercutir de forma significativa en los costes del proceso de viticultura, así como en la reducción de la huella de carbono de esta etapa debido a una menor demanda de fertilizantes químicos.

Si en el cálculo de las emisiones de CO₂ eq del ciclo de vida del pirolizador, se utilizan los valores de porcentaje de las distintas formas de carbono en el biochar reportadas por Ibarrola et al., (2012) y Hammond et al., (2011), las reducciones por botella de vino serían de 16,60 y 17,66 gCO₂eq para el modo fijo y modo móvil respectivamente.

6.5.4 Comparativa de impactos en las categorías evaluadas por el método CML 2 baseline 2000

La Figura 6.7 muestra la comparativa de los impactos del ciclo de vida de la quema de la madera y del pirolizador trabajando como reactor fijo o móvil. La comparativa presenta todas las categorías de impacto de acuerdo al método de análisis “CML 2 baseline 2000” ya descrito en el apartado 6.4 “Análisis del impacto ambiental”.

La quema abierta de la madera en el campo tiene un gran impacto en casi todas las categorías a excepción de la reducción abiótica y de la capa de ozono. El primero es atribuible a que al ser un proceso que no hace uso de ningún recurso no tiene cargas por reducción de los mismos. En cuanto a la capa de ozono, la quema de la madera libera principalmente CO₂ y CO, que no son sustancias que dañen la capa de ozono directamente como puede ser el caso de los clorofluorocarbonos. Además la quema abierta causa un alto impacto en la categoría de eutrofización y en las categorías de ecotoxicidad de agua, esto es debido a que las cenizas de la madera quemada se dejan en el sitio en el que se realiza la quema y pueden contaminar el agua de escorrentías y/o las filtraciones de ésta al subsuelo.

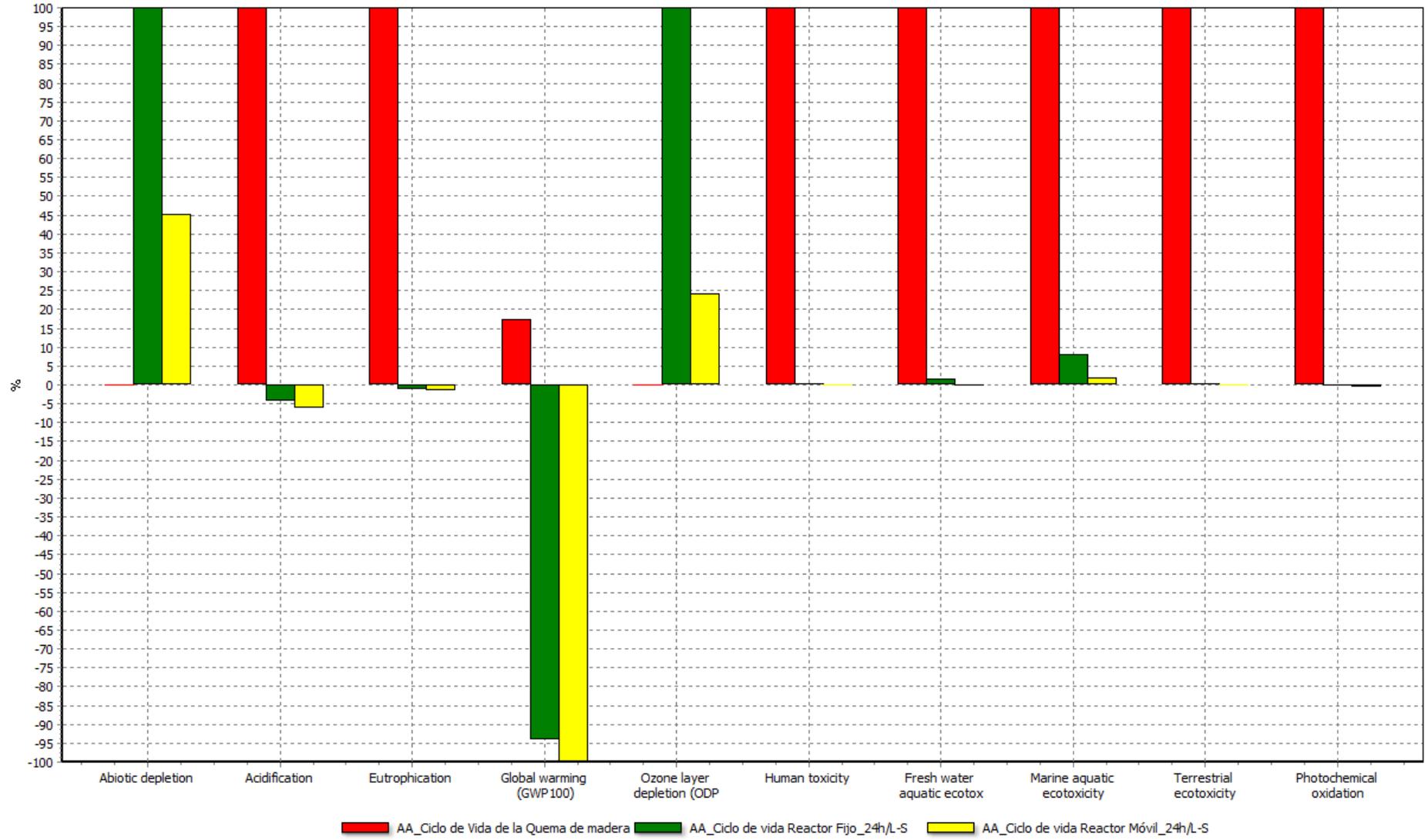


Figura 6.7. Comparativa de impacto sobre las distintas categorías de impacto ambiental del método CML 2 baseline 2000

Los escenarios “reactor fijo” y “reactor móvil” a pesar de tener unas emisiones CO₂eq cercanas entre sí, al verificar sus respectivos impactos en otras categorías, existen diferencias a tomar en consideración para aplicar uno u otro sistema, como se discute a continuación.

En las categorías de reducción abiótica y de la capa de ozono, el escenario “reactor fijo” es el que tiene mayor influencia, esto es atribuible a la intensidad del uso de recursos, como pueden ser los derivados del petróleo en el transporte de la madera y el biochar. El uso de vehículos a su vez no solo repercute en el agotamiento del petróleo que es el más evidente, sino que también tiene cargas asignadas relacionadas con la construcción y mantenimiento de carreteras e infraestructuras asociadas al transporte por carreteras.

En todas las categorías en las que impacta el uso del reactor de pirólisis, el escenario “reactor móvil” es el que tiene un menor efecto en las categorías de impacto ambiental. Esto se debe al uso menos intensivo de los sistemas de transporte, respecto al escenario “reactor fijo”. En la Tabla A. 2 de la sección de Anexos se muestran los valores de las emisiones de cada índice de impacto ambiental.

6.6 Conclusiones, interpretación del Análisis de Ciclo de Vida

Con el presente ACV se ha podido comparar la quema abierta de la madera de cepas arrancadas y la producción de biochar a partir del mismo material en un pirolizador térmicamente autosostenible bajo dos escenarios, reactor fijo y reactor móvil. Los resultados muestran que a pesar de que la diferencia en las emisiones de CO₂eq evitadas no es demasiado significativa (reactor fijo frente al móvil), el uso del reactor móvil tiene menores efectos en las distintas categorías de impacto ambiental (agotamiento de recursos abióticos, ecotoxicidad, toxicidad humana, etc). La quema de la madera debería ser evitada en la medida de lo posible ya que no aporta ningún beneficio para el proceso de producción de vino. Si bien las emisiones de dióxido de carbono por su quema se pueden considerar neutras, no existe ningún aprovechamiento de la energía en ella contenida, por lo que su uso en la producción de biochar revaloriza este material considerado un residuo sin aplicación.

El uso del reactor de pirólisis en modo móvil es la opción que tiene un mayor potencial de captura de carbono y menores impactos ambientales. La cantidad de dióxido de carbono evitada al año si se usa el pirolizador en modo móvil y el biochar se aplica al suelo, es equivalente al recorrido de 40 km diarios de un total de 86,77 vehículos tipo pasajeros europeo (emisiones promedio de 127

gCO₂/km para modelos 2013; Tietge & Mock, 2014) durante un año. Por lo que su implementación para la producción de biochar en el sector vitivinícola es una herramienta prometedora para la lucha contra del cambio climático.

Un reactor de estas características funcionando en el escenario “reactor móvil” es una herramienta útil para explotaciones vitícolas que no superen las 213 toneladas de madera de cepas arrancadas al año, y en caso de explotaciones que superen dicha cantidad, el empleo de más de una unidad puede representar una alternativa factible.

Mediante el uso de un reactor fijo de gran capacidad, se puede lograr un trabajo continuo del equipo minimizando los ciclos de parada y arranque, reduciendo la cantidad de gas propano para el calentamiento, incluso si la instalación cuenta con un sistema de almacenaje de gas de pirolisis, se podría prescindir del combustible fósil. Así mismo, se eliminaría el uso de un generador eléctrico de gasóleo, conectando el equipo a la red eléctrica o incluso generando su propia electricidad mediante el uso del gas de pirolisis y calor residual del sistema. En cuanto al transporte de los residuos al punto de tratamiento, existen alternativas para aumentar la densidad aparente de los residuos en los puntos de recogida y mejorar la eficiencia del transporte de los mismos.

Además, un pirolizador de gran capacidad permite implementar un mejor sistema de control de los parámetros del proceso, lo cual podría repercutir en un aumento del rendimiento de biochar y de las características deseadas. Por lo que si se obtiene más biochar y de mejor calidad por unidad de material alimentado al reactor, la capacidad de captura de carbono en el suelo se incrementaría y a su vez se conseguiría una mayor reducción de la huella de carbono en la producción de vino.

6.7 Bibliografía consultada

- Andersson, K., Ohlsson, T., Olsson, P. 1994. Life cycle assessment (LCA) of food products and production systems. *Trends in Food Science & Technology*, **5**(5), 134-138.
- Benedetto, G. 2013. The environmental impact of a Sardinian wine by partial Life Cycle Assessment. *Wine Economics and Policy*, **2**(1), 33-41.
- Bosco, S., di Bene, C., Galli, M., Remorini, D., Massai, R., Bonari, E. 2011. Greenhouse gas emissions in the agricultural phase of wine production in the Maremma rural district in Tuscany, Italy. *Italian Journal of Agronomy*, **6**(2), 93-100.
- Cuadrat, S. 2011. Huella de carbono en la industria vitivinícola, Escuela de organización ambiental. España.
- de Boer, I.J.M. 2003. Environmental impact assessment of conventional and organic milk production. *Livestock Production Science*, **80**(1-2), 69-77.
- Hammond, J., Shackley, S., Sohi, S., Brownsort, P. 2011. Prospective life cycle carbon abatement for pyrolysis biochar systems in the UK. *Energy Policy*, **39**(5), 2646-2655.
- Heijungs, R., Guinée, J.B., Huppes, G., Lankreijer, R.M., Udo de Haes, H.A., Wegener Sleeswijk, A., Ansems, A.M.M., Eggels, P.G., Duin, R.v., Goede, H.P.d. 1992. Environmental life cycle assessment of products: guide and backgrounds (Part 1). Institute of Environmental Sciences.
- Ibarrola, R., Shackley, S., Hammond, J. 2012. Pyrolysis biochar systems for recovering biodegradable materials: A life cycle carbon assessment. *Waste Management*, **32**(5), 859-868.
- IPCC. 2014. Summary for Policymakers, In: Climate Change 2014, Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]
- Kauffman, N., Dumortier, J., Hayes, D.J., Brown, R.C., Laird, D.A. 2014. Producing energy while sequestering carbon? The relationship between biochar and agricultural productivity. *Biomass and Bioenergy*, **63**(0), 167-176.
- Koppmann, R., von Czapiewski, K., Reid, J.S. 2005. A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **5**(5), 10455-10516.
- Pattara, C., Raggi, A., Cichelli, A. 2012. Life Cycle Assessment and Carbon Footprint in the Wine Supply-Chain. *Environmental Management*, **49**(6), 1247-1258.
- Point, E., Tyedmers, P., Naugler, C. 2012. Life cycle environmental impacts of wine production and consumption in Nova Scotia, Canada. *Journal of Cleaner Production*, **27**(0), 11-20.
- Roberts, K.G., Gloy, B.A., Joseph, S., Scott, N.R., Lehmann, J. 2009. Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. *Environmental Science & Technology*, **44**(2), 827-833.
- Roy, P., Nei, D., Orikasa, T., Xu, Q., Okadome, H., Nakamura, N., Shiina, T. 2009. A review of life cycle assessment (LCA) on some food products. *Journal of Food Engineering*, **90**(1), 1-10.

- Rugani, B., Vázquez-Rowe, I., Benedetto, G., Benetto, E. 2013. A comprehensive review of carbon footprint analysis as an extended environmental indicator in the wine sector. *Journal of Cleaner Production*, **54**(0), 61-77.
- Tietge, U., Mock, P. 2014. CO2 emissions from new passenger cars in the EU: Car manufacturers' performance in 2013, Vol. 2014, The International Council on Clean Transportation.
- Villanueva-Rey, P., Vázquez-Rowe, I., Moreira, M.T., Feijoo, G. 2014. Comparative life cycle assessment in the wine sector: biodynamic vs. conventional viticulture activities in NW Spain. *Journal of Cleaner Production*, **65**(0), 330-341.
- Vázquez-Rowe, I., Rugani, B., Benetto, E. 2013. Tapping carbon footprint variations in the European wine sector. *Journal of Cleaner Production*, **43**(0), 146-155.
- Vázquez-Rowe, I., Villanueva-Rey, P., Moreira, M.T., Feijoo, G. 2012. Environmental analysis of Ribeiro wine from a timeline perspective: Harvest year matters when reporting environmental impacts. *Journal of Environmental Management*, **98**(0), 73-83.
- Weidema, B.P., Thrane, M., Christensen, P., Schmidt, J., Løkke, S. 2008. Carbon Footprint. *Journal of Industrial Ecology*, **12**(1), 3-6.
- Whittaker, C., Mortimer, N., Murphy, R., Matthews, R. 2011. Energy and greenhouse gas balance of the use of forest residues for bioenergy production in the UK. *Biomass and Bioenergy*, **35**(11), 4581-4594.
- Zhong, Z.W., Song, B., Zaki, M.B.M. 2010. Life-cycle assessment of flash pyrolysis of wood waste. *Journal of Cleaner Production*, **18**(12), 1177-1183.

7. Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala

7.1 Introducción

En este capítulo se realiza el diseño conceptual de un pirolizador para la producción de biochar a partir de residuos biomásicos lignocelulósicos. Se han tomado como base de partida los resultados de los capítulos anteriores, y que en este capítulo final convergen en el desarrollo de un sistema de pirólisis a gran escala.

De acuerdo al informe sobre el estado de la industria del biochar en el año 2013 publicado por la *International Biochar Initiative* (IBI) (Jirka & Tomlinson, 2014), en los últimos años ha aumentado el interés por el biochar y las aplicaciones relacionadas con éste. La cantidad de trabajos publicados acerca del biochar ha pasado de poco más de 50 en el año 2008, a una cifra por encima de las 380 publicaciones en el año 2013.

En la actualidad, el uso más conocido del biochar es su aplicación como enmienda para el suelo, mejorando sus capacidades agrícolas y sirviendo además como sumidero de carbono. Por otro lado, existen otras aplicaciones para dicho material carbonizado o char (definido como tal debido a su aplicación distinta a la del biochar, ver apartado 0), tales como la descontaminación de suelos y agua (Fellet et al., 2014; Kim et al., 2014; Yao et al., 2012; Yao et al., 2011), e incluso aplicaciones avanzadas como materia prima para la producción de electrodos de baterías o capacitores (Kalyani & Anitha, 2013; Li et al., 2011).

La industria de producción del biochar debe desarrollar tecnologías medioambientalmente sostenibles para la obtención de biochar, y lograr reducir las emisiones a la atmósfera durante el proceso de producción de éste. Además, dicha producción debe ser sostenible, realizando una gestión eficiente en la recogida y transporte de este producto. Por tanto, para una producción de biochar en las mejores condiciones medioambientales se deben tener en cuenta todos estos factores, y de esta forma lograr una efectiva reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en el proceso productivo.

Además de la producción y venta de biochar, la industria del biochar incluye sectores como el de la fabricación de equipos para pirólisis y otras actividades relacionadas, tales como consultorías y desarrollo de productos. En la Figura 7.1 se muestra la distribución de empresas en los distintos sectores previamente mencionados de la industria del biochar, y se puede observar que el sector con mayor participación es el de fabricación de equipos para producción de biochar con un 45,14% del total de empresas participantes en la encuesta realizada por el IBI, seguido por la producción y

7. Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala

venta de biochar, siendo la última posición para el sector de consultoría. La Figura 7.2 recoge la localización geográfica de las empresas relacionadas con la industria del biochar.

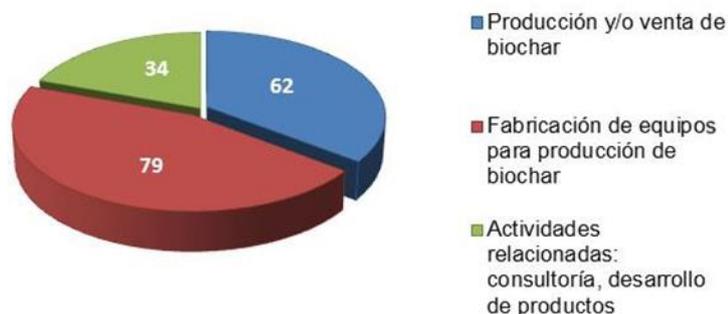


Figura 7.1. Distribución de sectores de la industria del biochar de un total de 175 participantes del estudio del *International Biochar Initiative* (IBI). Adaptado de: Estado de la industria del biochar 2013 (IBI)

Dentro de la industria del biochar existen empresas dedicadas a la producción de equipos para la producción biochar, muchos de esos equipos son del tipo estufas para cocinar o de producción de biochar a pequeña escala en países en vías de desarrollo. Estos métodos de producción son intensivos en cuanto a mano de obra, lo cual no resulta práctico en países desarrollados.

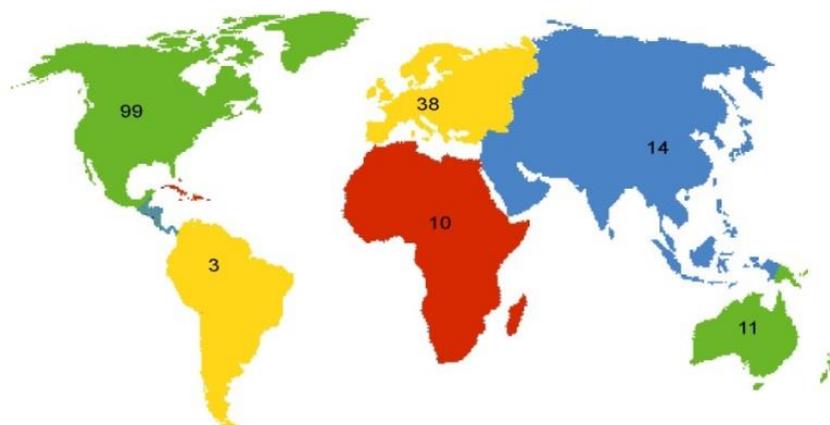


Figura 7.2. Distribución geográfica de empresas de la industria del biochar de un total de 175 participantes del estudio del *International Biochar Initiative* (IBI). Adaptado de: Estado de la industria del biochar 2013 (IBI)

En la Tabla A. 3 de la sección de Anexos, se presenta un listado de empresas dedicadas al diseño, construcción o comercialización de equipos de pirólisis para la producción de biochar a gran escala, para mayor información se incluyen las direcciones de los portales de internet de dichas empresas, en dicho anexo no están incluidas aquellas productoras de carbonizados dedicados a su uso energético o en la industria metalúrgica. Los tipos de equipos para la producción de biochar recogidos en el anexo abarcan desde sistemas sencillos, como hornos de retorta, hasta sistemas de hornos rotatorios de gran capacidad.

En cuanto a los hornos rotatorios, son equipos bien conocidos pues son muy utilizados en el tratamiento de una gran variedad de materiales granulados en industrias, tales como farmacéutica, alimentaria, química, cerámica, metalúrgica y de tratamiento de residuos sólidos, entre otras (Dubé et al., 2013). Además, estos hornos son apropiados para la pirólisis ya que permiten una buena mezcla del material, una eficiente transmisión de calor y la posibilidad de tratar distintos materiales (Descoins et al., 2005).

Como ya se ha mencionado anteriormente, la finalidad de este capítulo es el diseño de un pirolizador para la producción de biochar a gran escala. El producto obtenido deberá cumplir con los requisitos de calidad para ser utilizado como biochar, y en la medida de lo posible como materia prima (char) para las nuevas aplicaciones que están emergiendo en la sociedad. En base a las características de los hornos rotatorios mencionadas previamente, se ha optado por un diseño de horno rotatorio para el proceso de pirólisis. Un horno de éste tipo permitirá flexibilidad en el material de alimentación y en los parámetros de operación tales como: la temperatura de pirólisis y el tiempo de residencia del material en su interior.

7.2 Material y métodos

7.2.1 Material

El reactor de pirólisis o pirolizador debe ser capaz de tratar 2000 kg/h de biomasa lignocelulósica, principalmente residuos provenientes del arranque de viñas y residuos similares.

El comportamiento de los materiales en el interior de un horno rotatorio viene condicionado por algunas de sus características físicas tales como: la densidad aparente, el ángulo dinámico de reposo (que es el ángulo de la pendiente de una pila de material respecto a la horizontal al ser vertido sobre una superficie plana) y el ángulo de fricción (que es el ángulo respecto a la horizontal al cual el material se desliza sobre una placa plana de la misma rugosidad que la pared del horno rotatorio). Estos parámetros para la madera de cepas arrancadas tienen valores de densidad aparente entre 250 y 260 kg/m³, un ángulo dinámico de reposo (Θ) de $47 \pm 1,5$ grados y un ángulo de fricción (γ) de 31 ± 2 grados.

En el dimensionamiento de un horno rotatorio para el material descrito anteriormente, se considerarán los mecanismos de transporte del material por el interior de tubos rotatorios,

7. Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala

mientras que el efecto de la descomposición térmica sobre el material conforme se desplaza longitudinalmente no será considerado.

7.2.2 Requisitos de la planta de pirólisis

El diseño del pirolizador a gran escala deberá cumplir con las siguientes especificaciones:

- Soportar temperaturas máximas de trabajo entre los 500 °C y 600 °C
- Flexibilidad para variar el tiempo de permanencia del material en el interior de la zona de reacción (15 - 20 minutos)
- Cumplir con los límites de emisiones y normativas medioambientales correspondientes a la ubicación donde será construida
- El producto (biochar) deberá cumplir con los estándares estipulados por el IBI y el EBC, para que su utilización no provoque impactos medioambientales negativos

En la Figura 7.3 se muestra un diagrama básico de flujo de material a través del proceso de pirólisis.

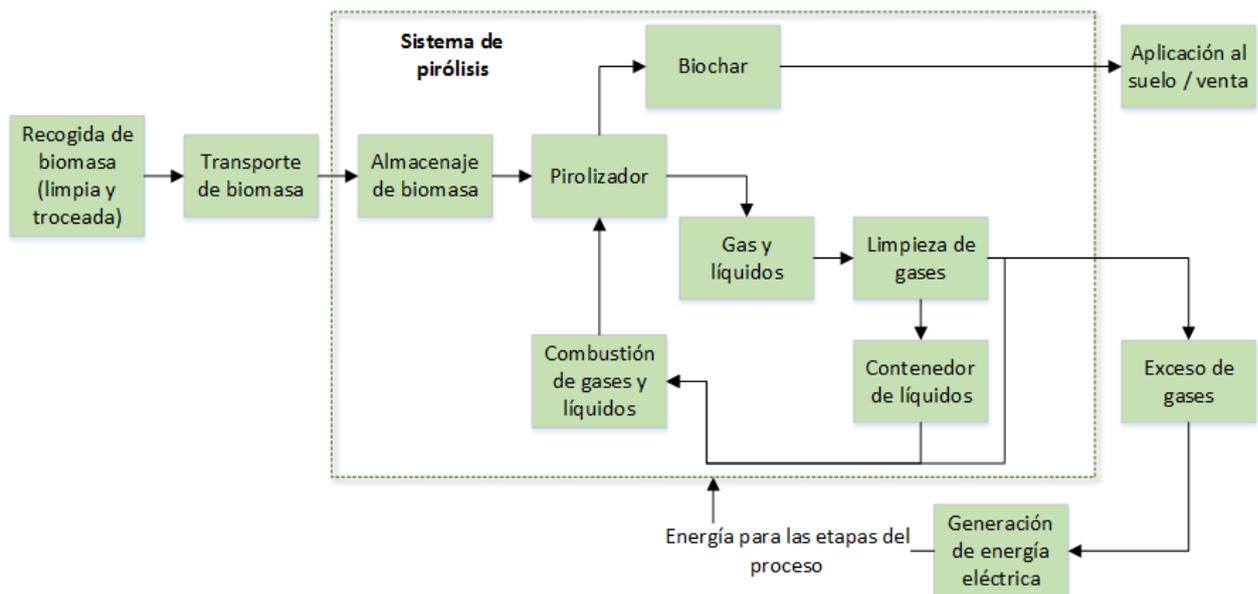


Figura 7.3. Diagrama de flujo del material a través del proceso de pirólisis

Este diagrama es una representación del flujo del material desde el punto de recogida, pasando por el proceso de pirólisis, hasta su aplicación al suelo o su venta para otras aplicaciones. La energía contenida en los gases y líquidos producidos durante la pirólisis se utilizará en el propio pirolizador, y en el caso de que exista un excedente de energía, ésta se podría usar para generar energía eléctrica.

7.3 Cálculo de las dimensiones del horno rotatorio

Un horno rotatorio consiste básicamente en un cilindro rotatorio inclinado. Existen dos tipos de calentamiento de hornos rotatorios: los de llama directa (en el interior del horno) y los de llama indirecta. En nuestro caso se empleará un horno rotatorio calentado de forma indirecta, ya que en su interior se debe mantener una atmósfera inerte para lograr la correcta carbonización del material alimentado.

La sección transversal del horno rotatorio se mantendrá para toda la longitud del mismo, es decir, no existirán ensanchamientos ni estrechamientos en el diámetro interno del horno, y sin restricción a la descarga de los sólidos. La alimentación se efectuará mediante un tornillo sinfín coaxial al horno con velocidad de rotación variable e independiente de la velocidad de giro del horno rotatorio, la cual también es variable. La independencia de las velocidades de giro del horno y del tornillo sinfín de alimentación permitirá variar tanto el nivel de llenado del horno como el tiempo de residencia del material (Fantozzi et al., 2007), lo que permitirá adaptar la operación en función de las características del material a tratar.

7.3.1 Transporte de material en el interior del horno rotatorio

El tiempo de retención de los sólidos en el horno (desplazamiento longitudinal) es un factor importante del proceso de pirólisis, y viene determinado por la adecuada selección del diámetro, longitud, velocidad e inclinación del horno, así como por las características físicas del material, tales como su densidad aparente, tamaño de partícula y ángulo de reposo.

Además del desplazamiento longitudinal, el material puede presentar dos comportamientos diferentes durante su movimiento transversal: el movimiento subcrítico y el movimiento supercrítico.

En el movimiento subcrítico el material se desplaza en forma oscilatoria. Es decir, el material se eleva cierto recorrido en contacto con la pared para luego deslizarse hacia abajo por la pared del horno, el material “patina” en el interior del horno. Este tipo de movimiento dificulta la mezcla del material y presenta una baja transmisión de calor.

El movimiento supercrítico conlleva un desplazamiento del material en el que se eleva cierto recorrido en contacto con la pared, pero a diferencia del caso anterior, el material no se desliza sino que cae sobre el material que se encuentra diagonalmente en el horno. La Figura 7.4 muestra los dos tipos de movimientos transversales del material.

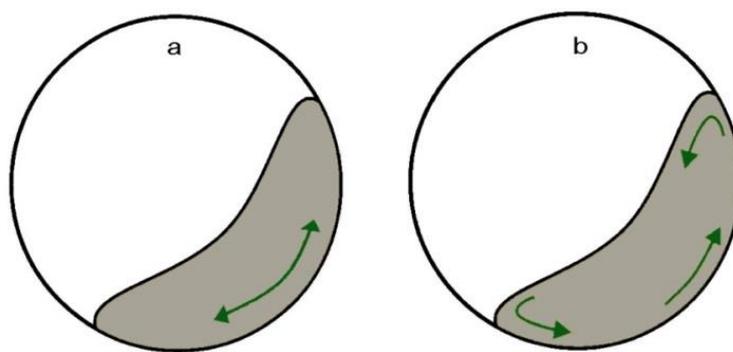


Figura 7.4. Tipos de movimiento transversal del material en el interior de un horno rotatorio, a) movimiento subcrítico, b) movimiento supercrítico

Los factores que determinan el tipo de movimiento transversal en el interior del reactor son: las características del material (ángulo de talud o de reposo del material), las características geométricas del reactor (rugosidad de las paredes y estructuras internas) y los parámetros de operación (pendiente o inclinación del horno y la velocidad de giro).

El movimiento transversal que interesa conseguir es el supercrítico ya que promueve una mejor transferencia de materia y energía durante el proceso de pirólisis. Este comportamiento se puede alcanzar aumentando la fricción entre el material y la pared del horno (rugosidad o uso de paletas) o incrementando la velocidad de rotación (Woodle & Munro, 1993). La velocidad angular de los hornos rotatorios industriales se encuentra usualmente entre 1 y 5 rpm (Sudah et al., 2002, Yin et al., 2014).

7.3.1.1 Diámetro del horno

El comportamiento de los materiales en el interior de un horno rotatorio está regido por la Ec. 7.1. En dicha ecuación intervienen tanto las características propias del material a tratar, como las dimensiones físicas del horno. Como el flujo másico de material en el horno es uno de los parámetros del pirolizador que se fija con anterioridad según la capacidad de producción que se quiera alcanzar, mediante esta ecuación se calcula el diámetro interior del horno que se necesitaría para lograr este flujo másico planteado.

$$Q = 1,48 n D_i^3 \Phi \rho_a \tan \beta \quad \text{Ec. 7.1}$$

Donde:

Q = flujo másico de material o capacidad de transporte (kg/h)

D_i = diámetro interior del horno (m)

n = velocidad de rotación del horno (rpm)

Φ = grado de llenado del horno (%)

ρ_a = densidad aparente del material (kg/m^3)

β = movimiento del material resultante, en grados

7.3.1.2 Movimiento resultante del material

El movimiento resultante del material es el ángulo de la pendiente del material, y es función del ángulo de reposo del material y de la pendiente del horno. Se puede calcular mediante la Ec. 7.2, y es necesario conocerlo para poder resolver la ecuación anterior (Ec. 7.1).

$$\tan \beta = \frac{\sin \vartheta}{\tan \theta} \quad \text{Ec. 7.2}$$

Dónde:

ϑ = inclinación del horno en grados

θ = ángulo dinámico de reposo del material en grados

En cuanto a la pendiente de los hornos rotatorios, no hay una regla establecida para su determinación, su valor oscila entre el 2 y 6 %, sin embargo, la mayoría de los hornos están instalados con pendientes de entre el 2 y 4% respecto a la horizontal (Duda, 1977). Se establece una serie de grados de llenado óptimo del horno para las pendientes más usuales de hornos rotatorios, dichos grados de llenado se basan en la experiencia del funcionamiento de hornos industriales, los valores correspondientes se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Grados de llenado óptimo para pendientes comunes de hornos rotatorios, (Duda, 1977)

Pendiente del horno (%)	Grado de llenado (%)
2,5	13
3,0	12
3,5	11
4,0	10
4,5	9

Puesto que las bajas pendientes de los hornos requieren mayores velocidades de rotación, para facilitar la mezcla del material y favorecer la transferencia de calor (movimiento supercrítico), se

tomará una pendiente del horno rotatorio de 2,5% (1,43° respecto a la horizontal), pendiente a la cual le corresponde un grado de llenado óptimo del 13%.

7.3.1.3 Grado de llenado teórico del horno (Φ)

El grado de llenado es la relación entre la parte ocupada por material respecto a la sección transversal total del horno expresada como porcentaje. De acuerdo con Duda, (1977), el grado de llenado de los hornos fluctúa entre el 5 y 17%, pero en la práctica un grado de llenado superior al 13% puede dificultar la transferencia de calor. En el trabajo de Yin et al., (2014) se encuentra un rango de grado de llenado más restrictivo (entre 8 y 15%) que en el trabajo anteriormente citado, sin embargo no hace mención a límites de grado de llenado que dificulten la transferencia de calor y materia como en el caso de Duda, (1977).

La altura máxima de llenado del horno o flecha máxima ($H_{m\acute{a}x}$) depende de la geometría del horno y de la entrada de la alimentación del material, la Figura 7.5 muestra los parámetros que intervienen en el llenado máximo del horno.

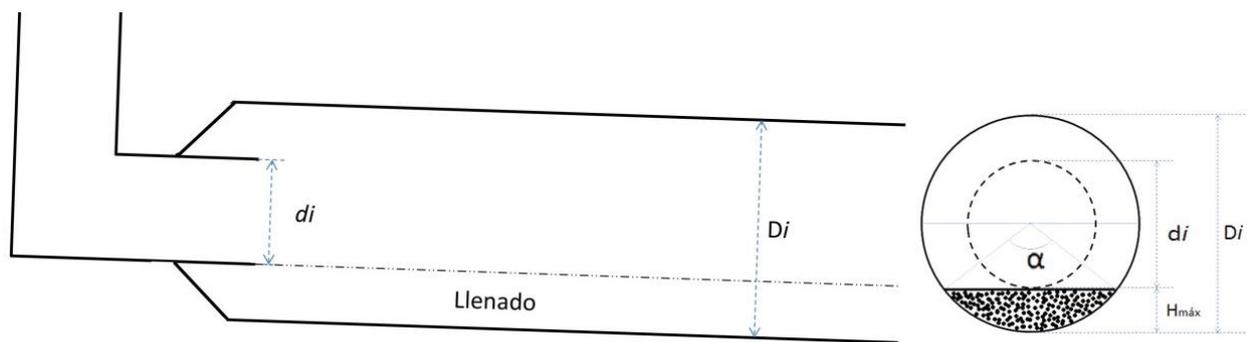


Figura 7.5. Índice de llenado de un horno rotatorio

En la figura anterior: D_i , es el diámetro interior del horno rotatorio, d_i , es el diámetro interior del conducto de alimentación y $H_{m\acute{a}x}$, es la flecha máxima del arco (altura máxima que el material puede tener a la entrada del horno a régimen) y α , es el ángulo central del segmento ocupado por el material. El cálculo de $H_{m\acute{a}x}$ se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$H_{m\acute{a}x} = \frac{D_i}{2} - \frac{d_i}{2} \quad \text{Ec. 7.3}$$

Donde

$H_{m\acute{a}x}$ = altura máxima del material en el horno (m)

D_i = diámetro interior del horno rotatorio (m)

d_i = diámetro interior del conducto de alimentación (m)

El cálculo de $H_{m\acute{a}x}$ es necesario para determinar el ángulo central del segmento ocupado por el material (α), que se realiza con la siguiente ecuación:

$$\alpha = 2\cos^{-1}\left(1 - \frac{H_{m\acute{a}x}}{R_i}\right) \quad \text{Ec. 7.4}$$

Donde

α = ángulo central del segmento ocupado por el material

R_i = radio interior del horno rotatorio (m)

Una vez determinado α , se puede calcular el grado teórico de llenado Φ , mediante la Ec. 7.5.

$$\Phi = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\pi\alpha}{180} - \text{sen}\alpha \right) 100 \quad \text{Ec. 7.5}$$

Donde

Φ = grado teórico de llenado

α = ángulo central del segmento ocupado por el material

El grado teórico de llenado Φ es un término de la Ec. 7.1 que se utilizará para determinar el diámetro interno del horno. Sin embargo, el grado de llenado es función del mismo diámetro, por lo tanto, como dato de partida se utilizará un valor de grado de llenado dentro de los límites recomendados para una buena transferencia de calor. En la Tabla 7.2 se presentan algunos valores límite del grado de llenado de hornos rotatorios en función del ángulo central α , los valores son independientes del diámetro del horno.

Tabla 7.2. Valores de grado de llenado teórico “ Φ ” de hornos rotatorios en función del ángulo central “ α ”. Fuente: Duda (1977)

Ángulo central (α)	Llenado del horno (%)
110	15,65
105	13,75
100	12,10
95	10,70
90	9,09
85	7,75
80	6,52
75	5,40
70	4,50

7. Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala

Conforme a lo expresado por Duda, (1977) respecto al grado de llenado, se ha seleccionado un $\Phi=13\%$, con un ángulo central “ α ” correspondiente de 102,80 grados.

7.3.1.4 Longitud del horno

La longitud del horno afecta al tiempo de residencia del material en su interior. Si los datos de diámetro y longitud de un horno son conocidos, la siguiente ecuación se aplica para determinar el tiempo de residencia del material:

$$t = \frac{1,77LG\sqrt{\theta}}{\vartheta D_i n} \quad \text{Ec. 7.6}$$

Donde

t = tiempo de permanencia del material en el horno (min)

L = longitud del horno (m)

G = factor de forma, cuando existan cambios de secciones en el horno, en este caso al no haber cambio de sección transversal es igual a la unidad.

θ = ángulo dinámico de reposo del material en grados

ϑ = inclinación del horno en grados

D_i = diámetro interior del horno (m)

n = velocidad de rotación del horno (rpm)

Sin embargo, en este caso el tiempo de permanencia del material es uno de los requisitos sobre los que se realiza el diseño del horno rotatorio, por lo que conociendo el valor de “t”, la Ec. 7.6 se resolverá para la longitud del horno “L”. El tiempo de permanencia del material en el horno se fija en 15 minutos.

7.3.1.5 Determinación del área y volumen ocupados por el material sólido y volumen disponible para los gases de pirólisis en el interior del horno rotatorio

El área transversal ocupada por el material se determina mediante la Ec. 7.7.

$$A_{material} = \frac{1}{2} r^2 \left[\frac{\pi\alpha}{180} - \sin \alpha \right] \quad \text{Ec. 7.7}$$

Dónde:

r = radio interior del horno (m).

α = ángulo central correspondiente al grado de llenado.

El volumen que ocupa el material en el horno es el producto del área ocupada por el material por la longitud “L” del horno, siendo el resto el volumen que ocuparían los gases de pirólisis.

7.3.1.6 Comprobación de tipo de movimiento transversal del material

Para que el movimiento trasversal del material en el horno sea tal que promueva la mezcla del material y permita una buena transferencia de materia y energía, se deben cumplir tres condiciones determinantes (Mellmann, 2001):

- que el número de Froud (Fr) se encuentre entre 10^{-4} y 10^{-2}
- que el grado de llenado (\emptyset) sea superior al 10%
- que el coeficiente de fricción (μ_w) sea mayor que el coeficiente crítico de fricción de la pared del horno ($\mu_{w,c}$)

El número de Froud es la razón de la fuerza centrífuga respecto a la fuerza de gravedad y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Fr = \frac{\omega^2 R}{g} \quad \text{Ec. 7.8}$$

Donde:

Fr = número de Froud

ω = velocidad angular del horno ($2 \times \pi \times f$; f = revoluciones por segundo del horno)

R = radio interior del horno o $D_i/2$ (m)

g = constante de la fuerza de gravedad ($9,81 \text{ m/s}^2$).

El coeficiente de fricción (μ_w) (Ec. 7.9) es la tangente del ángulo de fricción (γ) del material, dato proporcionado anteriormente en el apartado de la descripción del material, es decir:

$$\mu_w = \tan \gamma \quad \text{Ec. 7.9}$$

7. Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala

Donde

μ_w = coeficiente de fricción

γ = ángulo de fricción del material

El coeficiente de fricción crítico ($\mu_{w,c}$), es el coeficiente de fricción de la pared del horno mínimo para que se pase de un movimiento de deslizamiento del material (movimiento subcrítico) al movimiento que permita la mezcla del material (movimiento supercrítico), y se puede calcular mediante la Ec. 7.10:

$$\mu_{w,c} = \frac{2 \sin^3 \frac{\alpha}{2} \sin \theta}{3\pi\Phi(1 + Fr)} \quad \text{Ec. 7.10}$$

Donde:

$\mu_{w,c}$ = coeficiente de fricción crítico

α = ángulo central del segmento ocupado por el material

θ = ángulo dinámico de reposo del material en grados

Φ = grado teórico de llenado (en fracción decimal)

Fr = número de Froud

7.3.1.7 Resumen de los valores de parámetros conocidos para el cálculo de las dimensiones del horno rotatorio

Los valores de los parámetros necesarios para el dimensionamiento del horno rotatorio para la producción de biochar se recogen en la Tabla 7.3 para facilitar su uso en las ecuaciones descritas previamente.

Tabla 7.3. Datos para dimensionamiento del horno rotatorio

Parámetro	Valor
Flujo másico de alimentación (Q)	2000 kg/h
Densidad aparente del material (ρ_a)	253 kg/m ³
Ángulo dinámico de reposo del material (θ)	47 °
Ángulo de fricción del material (γ)	31 °
Velocidad de rotación del horno en rpm (n)	3,5 rpm
Pendiente del horno (ϑ)	2,5 %
Tiempo de residencia del material (t)	15 min
Grado de llenado del horno (\emptyset)	13 %
Ángulo central (α)	102,8 °

7.4 Resultados

Para los cálculos de dimensionamiento del horno rotatorio, los efectos del proceso de pirólisis sobre el material (pérdida de peso, encogimiento, etc.) no fueron considerados. Los resultados de los cálculos presentados a continuación son orientativos y no definitivos para la construcción de un horno rotatorio de las características buscadas en este trabajo.

7.4.1 Dimensionamiento del horno rotatorio

Una vez establecidos los parámetros que el reactor debe cumplir, el diámetro interior del horno se determinó aplicando la Ec. 7.1 y resolviendo para "Di". Una vez calculado el valor del diámetro interior del horno, de la Ec. 7.6 se despejó y se resolvió para "L" o longitud del horno en metros. El volumen que ocupa el material cuando el horno alcanza el régimen de trabajo se calculó multiplicando el área de la sección transversal ocupada por el material (calculada con la Ec. 7.7) por la longitud del horno, esto implica que la altura del material (H) se considera constante para toda la longitud del horno. Los resultados de los parámetros calculados se presentan en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Resultados de los cálculos de los parámetros del horno rotatorio

Parámetro	Valor
Diámetro interior del horno (Di)	1,71 m
Diámetro del alimentador (di)	1,07 m
Longitud del horno (L)	10,62 m
Área ocupada por el material (A_{mat})	0,30 m ²
Volumen del material en el horno (V_{mat})	3,19 m ³

Las dimensiones básicas del horno han quedado definidas en función de los requisitos que debe cumplir el horno, tales como la capacidad de tratamiento y el tiempo de permanencia así como de parámetros definidos por la experiencia, tales como la velocidad de rotación, el ángulo de inclinación del horno y el grado de llenado. Otros factores determinantes en el dimensionamiento del horno han sido las características físicas del material a tratar, tales como la densidad aparente y ángulo de reposo.

La velocidad de giro seleccionada para el cálculo del diámetro interior del horno es una velocidad intermedia dentro del rango encontrado en la bibliografía, entre 1 y 5 rpm (Sudah et al., 2002, Yin et al., 2014), y como se ha descrito anteriormente, el tiempo de permanencia del material se puede aumentar o reducir variando la velocidad de giro.

7. Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala

En base a los resultados del cálculo de las dimensiones del horno rotatorio para la producción de biochar a partir de biomasa lignocelulósica, se han desarrollado unos planos para ilustrar las dimensiones del horno rotatorio, dichos planos se encuentran en el apartado 9.3 de la sección de Anexos.

7.4.2 Verificación del tipo de movimiento transversal del material en el horno rotatorio

Como se mencionó anteriormente, hay tres condiciones que se deben cumplir para que el movimiento transversal del material favorezca el intercambio de materia y energía los cuales involucra el número de Froud, el grado de llenado del horno y el coeficiente de fricción entre el horno y el material.

Las ecuaciones Ec. 7.8; Ec. 7.9 y Ec. 7.10 se emplearon para determinar los valores del número de Froud (Fr), el factor de fricción (μ_w) y el factor de fricción crítico ($\mu_{w,c}$), respectivamente. Los valores resultantes se presentan en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Parámetros de verificación de movimiento transversal en condiciones supercríticas

Parámetro	Valor	Condición
Fr	12^{-3}	$10^{-4} < Fr < 10^{-2}$
φ	0,13	$\varphi > 0,1$
μ_w	0,61	-
μ_{wc}	0,56	$\mu_w > \mu_{wc}$

El número de Froud está dentro de los límites donde se cumplen las condiciones de movimiento transversal del material en condiciones supercríticas y el grado de llenado también es apropiado para dicho movimiento transversal. La condición de que el coeficiente de fricción debe ser mayor al coeficiente de fricción crítica se cumple pero por una diferencia de apenas un 8,9%, por lo que para tener una diferencia mayor entre los coeficientes de fricción y asegurar así las condiciones supercríticas, la rugosidad de las paredes del horno debe ser mayor (o introducir el uso de paletas).

Como la velocidad de rotación del horno se podrá modificar en operación, existirán algunos valores de velocidad en los que el movimiento transversal en condiciones supercríticas no se cumpla, ya sea por velocidades bajas o muy altas. En el caso de velocidades de rotación muy elevadas se puede producir un movimiento de centrífuga del material, y con velocidades demasiado bajas, la mezcla del material no sería apropiada dificultando la transmisión de materia y energía. Por todo ello, se ha calculado el rango de velocidades de rotación válidas para un

movimiento transversal del material en las condiciones deseadas, sin embargo, el cambio de la velocidad de rotación afecta al tiempo de permanencia del material y al flujo másico de material, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6. Valores mínimos y máximos de velocidad de rotación para los que se obtiene un movimiento transversal en condiciones supercríticas y sus correspondientes tiempos de residencia (t) y caudal másico de material (Q)

	Mínimo	Máximo
Fr	0,001	0,1
n (rpm)	1,02	10,22
t (min)	51,38	5,14
Q (kg/h)	583,83	5838,29

El rango de velocidades de rotación (n) del horno para condiciones supercríticas es amplio e incluye las velocidades típicas de hornos rotatorios industriales (1-5 rpm). De esta manera la velocidad de rotación seleccionada (3,5 rpm), para los cálculos de dimensionamiento del horno rotatorio, satisface el movimiento transversal del material buscado. En la práctica, el tiempo de permanencia del material variará entre valores de 15 y 20 minutos por lo que el caudal másico de material no se reducirá tan drásticamente como en el caso de los valores mínimos recogidos en la Tabla 7.6, en el que apenas se alcanzaría algo menos de una capacidad de tratamiento de 600 kg/h de material con un tiempo de permanencia en torno a 51 minutos, sin embargo, para estas condiciones extremas de operación el movimiento transversal seguiría siendo en modo supercrítico. Mientras que en el otro extremo, un tiempo de permanencia del material tan bajo seguramente no proporcionaría un producto carbonizado adecuado, y el nivel de caudal másico de material sería demasiado alto para las necesidades del horno del presente trabajo.

7.4.3 Caudales de material esperados

A partir de los resultados de rendimiento y poder calorífico de los productos de pirólisis de los ensayos en la planta piloto (capítulo 5), y considerando la capacidad de tratamiento y las condiciones de operación planteadas para el pirolizador a gran escala, se han calculado los caudales de material para el proceso. En la Tabla 7.7 se presentan los caudales de material esperados para el horno rotatorio y las energías disponibles en los productos de pirólisis para el tratamiento de 2000 kg/h de material.

7. Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala

Tabla 7.7. Flujos de materia del horno rotatorio para 2000 kg/h de material alimentado y la energía disponible en gases y líquidos.

	Rendimiento (% de peso)	Productos (kg/h)	PCI (MJ/kg)	Energía disponible en productos (MJ)	Energía total disponible (MJ)
Sólido	40	800	12,04	-	
Líquido	17	340	5,41	1839,40	10267,40
Gas	43	860	9,80	8428,00	

Los caudales de material esperados para el horno rotatorio dimensionado en este capítulo, trabajando a 550°C y un tiempo de residencia del material de 15 minutos, son: 800 kg/h de carbonizado, 340 kg/h de líquidos y 860 kg/h de gases, estos dos últimos productos de pirólisis se utilizarán para proporcionar energía al propio sistema. El total de energía disponible (10,27 GJ) es la suma de las energías disponibles en los productos líquidos y gases de la pirólisis y es la energía utilizable para cubrir las necesidades térmicas del horno rotatorio.

7.5 Conclusiones

Las ecuaciones que rigen el comportamiento de los materiales en tubos rotatorios se han aplicado con éxito para hacer una aproximación al dimensionamiento de un horno rotatorio para un proceso de pirólisis a gran escala, con una capacidad de tratamiento de 2000 kg/h de biomasa lignocelulósica.

Durante el dimensionamiento del horno rotatorio se han utilizado como punto de partida diversos parámetros de diseño basados en la experiencia recogida en la bibliografía consultada de hornos rotatorios industriales. La aplicación de dichos parámetros dio resultados satisfactorios al verificar que las condiciones de movimiento transversal del material en el interior del horno cumplen con el requisito de promover el buen intercambio de materia y energía durante el proceso de pirólisis.

Las dimensiones del horno rotatorio encontradas durante el desarrollo de este capítulo son orientativas y no definitivas para la construcción de un horno de tales características. Para la construcción de un horno rotatorio pirolítico que cumpla con todos los requisitos mencionados en el apartado de material y métodos, se debe hacer un análisis y diseño más profundo.

Para el diseño definitivo de un horno rotatorio de pirólisis de estas dimensiones se recomienda el uso de modelos de pirólisis de biomasa para incorporar a los parámetros de diseño los efectos de pérdida de masa del material y su evolución en forma gaseosa, así como el cambio en las dimensiones físicas de las partículas, ya que esto modifica su comportamiento dentro del horno,

provocando variaciones en el movimiento transversal de la materia y alterando también su tiempo de permanencia.

Además de incorporar los efectos del proceso de pirólisis sobre el material y su influencia sobre el comportamiento del mismo en el interior de horno, se debería realizar un análisis de esfuerzos mecánicos y térmicos a los que el horno será sometido para seleccionar el material de fabricación más adecuado. Aunado a lo anteriormente mencionado, el diseño definitivo debe incluir el dimensionamiento y selección de los equipos periféricos adecuados para el correcto funcionamiento global del sistema.

7.6 Bibliografía consultada

- Descoins, N., Dirion, J.L., Howes, T. 2005. Solid transport in a pyrolysis pilot-scale rotary kiln: preliminary results—stationary and dynamic results. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **44**(2), 315-321.
- Dubé, O., Alizadeh, E., Chaouki, J., Bertrand, F. 2013. Dynamics of non-spherical particles in a rotating drum. *Chemical Engineering Science*, **101**(0), 486-502.
- Duda, W.H. 1977. *Manual tecnológico del cemento*. Editores técnicos asociados, Barcelona.
- Fantozzi, F., Colantoni, S., Bartocci, P., Desideri, U. 2007. Rotary Kiln Slow Pyrolysis for Syngas and Char Production From Biomass and Waste—Part I: Working Envelope of the Reactor. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **129**(4), 901-907.
- Fellet, G., Marmiroli, M., Marchiol, L. 2014. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. *Science of The Total Environment*, **468–469**(0), 598-608.
- Jirka, S., Tomlinson, T. 2014. 2013 State of the Biochar Industry; A survey of commercial activity in the biochar field. International Biochar Initiative.
- Kalyani, P., Anitha, A. 2013. Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(10), 4034-4045.
- Kim, M.-S., Min, H.-G., Koo, N., Park, J., Lee, S.-H., Bak, G.-I., Kim, J.-G. 2014. The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. *Journal of Environmental Management*, **146**(0), 124-130.
- Li, X., Xing, W., Zhuo, S., Zhou, J., Li, F., Qiao, S.-Z., Lu, G.-Q. 2011. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Bioresource Technology*, **102**(2), 1118-1123.
- Mellmann, J. 2001. The transverse motion of solids in rotating cylinders—forms of motion and transition behavior. *Powder Technology*, **118**(3), 251-270.
- Sudah, O.S., Chester, A.W., Kowalski, J.A., Beeckman, J.W., Muzzio, F.J. 2002. Quantitative characterization of mixing processes in rotary calciners. *Powder Technology*, **126**(2), 166-173.
- Woodle, G.R., Munro, J.M. 1993. Particle motion and mixing in a rotary kiln. *Powder Technology*, **76**(3), 241-245.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Yang, L., Xue, Y., Li, H. 2012. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials*, **209–210**(0), 408-413.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Yang, L. 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*, **190**(1-3), 501-507.
- Yin, H., Zhang, M., Liu, H. 2014. Numerical simulation of three-dimensional unsteady granular flows in rotary kiln. *Powder Technology*, **253**(0), 138-145.

8. Conclusiones generales y trabajos

futuros

8.1 Conclusiones generales

En este trabajo se plantearon objetivos que incluían la utilización de residuos de viñas para la producción de biochar de forma sostenible, así como la evaluación de su potencial para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en el sector vitivinícola español. De los resultados expuestos se pueden extraer las siguientes conclusiones.

Derivadas de los ensayos termogravimétricos realizados, se concluye lo siguiente:

1. La realización del análisis inmediato en la caracterización de la biomasa usando la termogravimetría demostró ser de utilidad al proporcionar resultados cercanos a los obtenidos mediante ensayos normalizados. También fue posible realizar una aproximación a la cantidad de restos de suelo presente en la biomasa de madera de cepas arrancadas que en parte explica su alto contenido de cenizas respecto a otras biomásas lignocelulósicas.
2. De acuerdo a las curvas TG, a partir de los 550 °C el residuo sólido es prácticamente constante, lo cual significa que la muestra se ha desvolatilizado completamente. Dicha temperatura fue tomada como referencia para realizar los ensayos en el reactor de pirólisis a escala piloto. Una temperatura mayor significaría un aumento considerable en la demanda energética del proceso.
3. En la determinación de los parámetros cinéticos, la aplicación de los métodos aquí propuestos (Flynn - Wall y Vyazovkin) proporcionaron resultados de energía de activación (E) muy cercanos entre ellos por lo que el uso de cualquiera de ellos arrojaría resultados válidos y comparables con la bibliografía encontrada sobre el tema. La energía de activación ha presentado una tendencia a aumentar en función del grado de conversión de la biomasa. En cuanto al factor preexponencial (A), también aumenta conforme se incrementa el grado de conversión, coincidiendo su mayor valor con la zona de mayor pérdida de peso en las curvas DTG.

Derivadas de la producción de biochar de madera de cepas arrancadas se puede concluir lo siguiente:

4. El registro sistemático de los parámetros del proceso tales como: la energía utilizada por el reactor, las temperaturas y los rendimientos de los coproductos de pirólisis conjuntamente con el muestreo y caracterización de éstos, permitieron realizar un balance de materia-

energía para el proceso de producción de carbonizado. El balance de materia y energía demostró que la energía contenida en los gases y líquidos (5,14 MJ/kg) de la pirólisis de madera de cepas arrancadas es suficiente para abastecer la demanda de energía del propio proceso de pirólisis (2,79 MJ/kg), quedando un excedente de 2,35 MJ/kg.

5. El desarrollo, construcción y operación del pirolizador térmicamente autosostenible y móvil a escala demostración, confirma que un proceso de pirólisis autotérmico para la madera de cepas arrancadas sin pretratamientos es posible.
6. El uso de madera de cepas arrancadas sin pretratamientos ha resultado factible. Sin embargo, si se desea alcanzar una calidad óptima del biochar se debe separar el contenido de materiales diferentes a la propia madera. Esto incluye restos de suelo y alambres del sistema de guiado de las viñas ya que puede generar que el contenido de algunos metales pesados (Zn por ejemplo) sobrepasen los límites permisibles en el biochar y una cantidad de materia inerte innecesaria.
7. La temperatura de pirólisis ha sido diferente en el reactor a escala planta piloto y en el pirolizador móvil. Esto se refleja en las características del biochar, así que, dependiendo de las propiedades buscadas en el producto (pH, área superficial, estabilidad del carbono entre otras), se puede modificar la temperatura de pirólisis así como el tiempo de residencia del material. Por tanto, mediante una adecuada selección de los parámetros de pirolisis, en función de las características del material a tratar, se puede obtener un biochar que cumpla con las especificaciones actuales necesarias para su comercialización.

En relación al análisis de ciclo de vida se puede concluir lo siguiente:

8. El uso del reactor de pirólisis en modo móvil es la opción que tiene el mayor potencial de captura de carbono y menores impactos ambientales, comparado con el modo de operación fijo. La cantidad de CO₂ eq evitada al año si se usa el pirolizador en modo móvil y el biochar se aplicara al suelo, es equivalente al recorrido de 40 km diarios de un total de 86,77 vehículos europeos tipo turismo durante un año, por lo que su implementación para la producción de biochar en el sector vitivinícola es una herramienta prometedora para la lucha contra del cambio climático.
9. Cabe señalar que un pirolizador de estas características y capacidad de tratamiento (térmicamente auto-sostenible y móvil, 50 kg/h) es una herramienta útil para explotaciones vitícolas que no superen las 213 toneladas de madera de cepas arrancadas al año, y en caso de explotaciones que superen dicha cantidad, el empleo de más de una

unidad puede representar una alternativa factible. Si bien el uso del reactor en modo móvil ha demostrado tener más beneficios que en modo fijo, para esta escala, no significa que las opciones de pirolizadores fijos se deban descartar. Para aumentar la eficiencia de la producción de biochar a gran escala, un reactor fijo de gran capacidad y con flexibilidad para el tipo de material de alimentación representaría una alternativa viable.

Derivado del diseño conceptual de una planta térmicamente autosostenible a gran escala con la tecnología de hornos rotatorios, se puede concluir lo siguiente:

10. Para el diseño definitivo de un horno rotatorio de pirólisis a escala industrial, se recomienda el uso de modelos de pirólisis de biomasa. Mediante dichos modelos se pueden incorporar a los parámetros de diseño los efectos de pérdida de masa del material y su evolución en forma gaseosa. También hay que considerar el cambio en las dimensiones físicas de las partículas, ya que ésto modifica su comportamiento dentro del horno, provocando variaciones en el movimiento transversal de la materia alterando también su tiempo de permanencia. Además, se deberá realizar un análisis de esfuerzos mecánicos y térmicos a los que el horno será sometido para de esta manera seleccionar el material de fabricación más adecuado. Aunado a lo anteriormente mencionado, el diseño definitivo debe incluir el dimensionamiento y selección de los equipos periféricos adecuados para el correcto funcionamiento global del sistema.

8.2 Trabajos futuros

- Si bien se ha demostrado que la producción de biochar en un pirolizador autosostenible a partir de madera de cepas arrancadas tiene potencial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, contabilizando únicamente los beneficios por captura de carbono, hace falta un estudio en el que se incluyan otros beneficios del biochar, tales como menor utilización de fertilizantes químicos, incremento de producción de uva y los beneficios en cuanto a posicionamiento en el mercado de un vino con baja huella de carbono.
- Pirolizar residuos distintos a la madera de cepas arrancadas bajo diversas condiciones de pirólisis (temperatura, tiempo de residencia, tamaño de partícula del material) para evaluar la flexibilidad del reactor en el tratamiento de un amplio espectro de biomásas.
- Optimizar el control de la temperatura del pirolizador móvil para las características del material que en él se trate.

8. Conclusiones generales y trabajos futuros

- Desarrollar el diseño completo del pirolizador a gran escala..

8.3 General conclusions

In this paper objectives that included the use of vine waste to produce biochar in a sustainable manner were presented, as well as the assessment of its potential to reduce the greenhouse gas emissions in the Spanish winemaking industry. The following conclusions can be drawn from the results previously presented.

From the thermogravimetric trials performed the following can be concluded:

1. The completion of proximate analysis in the characterisation of biomass using thermogravimetry proved useful to provide results close to those obtained using standardised tests. It was also possible to make an approach to the amount of soil residues present in wood biomass of pulled out vines that partly explains its high ash content compared to other lignocellulosic biomass.
2. According to the TG curves, the solid residue from 550 °C is practically constant which means that the volatile matter has been completely released. Therefore that temperature value was used as reference in the tests with the pilot scale pyrolysis reactor, since a higher temperature would mean a significant increase in energy demand of the process.
3. In determining the kinetic parameters, application of the methods proposed here (Flynn - Wall and Vyazovkin) provided results of activation energy (E) very close to each other so the use of either of them would yield valid and comparable results to the literature found on the subject. The activation energy has tended to increase depending on the degree of biomass conversion. As for the pre-exponential factor (A), it also increases as the degree of conversion increases. Its maximum value coincides with the area of greatest weight loss rate in the DTG curves.

From the production of biochar from pulled out vine wood the following can be concluded:

4. The systematic recording of process parameters such as the energy used by the reactor, temperatures and yields of pyrolysis products together with sampling and characterisation of these have permitted the completion of a mass-energy balance for the char production process. The balance of mass and energy showed that the energy contained in gases and liquids (5.14 MJ/kg) from the pyrolysis of pulled out vines is sufficient to meet the energy demand of the process of pyrolysis (2.79 MJ/kg), leaving a surplus of 2.35 MJ/kg.

5. The development, construction and operation of a thermally self-sustainable and mobile pyrolyser at a demonstration scale, confirms that a thermally self-sufficient pyrolysis process for wood of pulled out vines without pre-treatment is possible.

6. The use of wood from pulled out vines without pre-treatment proved feasible. However, in order to achieve optimal quality biochar, materials other than wood itself should be separated. This includes soil residues and wires from the vine guidance system as it can push the content of some heavy metals (for example Zn) above permissible limits in biochar and an unnecessary amount of inert matter.

7. The pyrolysis temperature in the pilot plant pyrolysis reactor was different to the one in the mobile pyrolyser. This is reflected in the characteristics of biochar, so, depending on the desired properties of the product (pH, surface area, carbon stability among others), both the pyrolysis temperature and the residence time of the material can be modified. Biochar that meets current specifications necessary for commercialisation can be obtained, by means of a suitable selection of pyrolysis parameters based on the characteristics of the input material.

Regarding the life cycle assessment, the following can be concluded:

8. The use of the thermally self-sustainable pyrolysis reactor in mobile mode has the greatest potential for carbon capture and reduced environmental impacts compared to the fixed operation mode. The amount of CO₂ eq per year that could be avoided if the pyrolyser were used in mobile mode and biochar was applied to the soil, is equivalent to 40 km of daily travel for a total of 86.77 European private cars a year, so implementation for the production of biochar in the winery sector is a promising tool in the fight against climate change.

9. It may be noted that a pyrolyser of these features and capability (thermally self-sustainable and mobile, 50 kg/h treatment capacity) is a useful tool for vineyards not exceeding 213 tons of pulled out vine wood annually, and in case of those above said amount, the use of more than one unit may represent a feasible alternative. While using the pyrolyser in mobile mode has proved more beneficial than the fixed mode, for this scale, it does not mean that fixed pyrolysers have to be ruled out. To increase the production efficiency of large-scale biochar systems, a fixed reactor with large capacity and flexibility regarding the type of feedstock would represent a viable alternative.

From the conceptual design of a large scale thermally self-sustainable plant with rotary kilns, the following can be concluded:

10. For the final design of a rotary pyrolysis kiln at an industrial scale, the use of biomass pyrolysis models is recommended to incorporate into the design parameters the mass loss and gaseous evolution effects. Furthermore, the change in the physical dimensions of the particles should be taken into account, as this modifies their behaviour in the kiln. The changes in biomass particles cause variations in the transverse motion of the matter and also altering their length of stay. In addition an analysis of mechanical and thermal stresses to which the kiln will be subjected to should be conducted in order to choose the most suitable manufacturing material. Furthermore, the final design must include sizing and selection of peripheral equipment suitable for the correct overall system performance.

8.4 Future works

- While it has been shown that the production of biochar in the thermally self-sustainable pyrolyser from pulled out vine wood has the potential to reduce emissions of greenhouse gases, accounting only for carbon capture benefits, there is a need for a study in which to include other benefits of biochar such as reduced use of chemical fertilisers, increased production of grapes and benefits in terms of market positioning of a wine with low carbon footprint.
- Pyrolysing other waste than pulled out vine wood under various pyrolysis conditions (temperature, residence time, particle size of the material) to evaluate the flexibility of the thermally self-sustainable and mobile pyrolyser in the treatment of a broad spectrum of biomass.
- Optimise temperature control of the thermally self-sustainable and mobile pyrolyser according to the characteristics of the material being treated.
- Developing the complete design of the large scale pyrolyser.

9. Anexos

9.1 Mapa mundial de explotaciones de viñedos

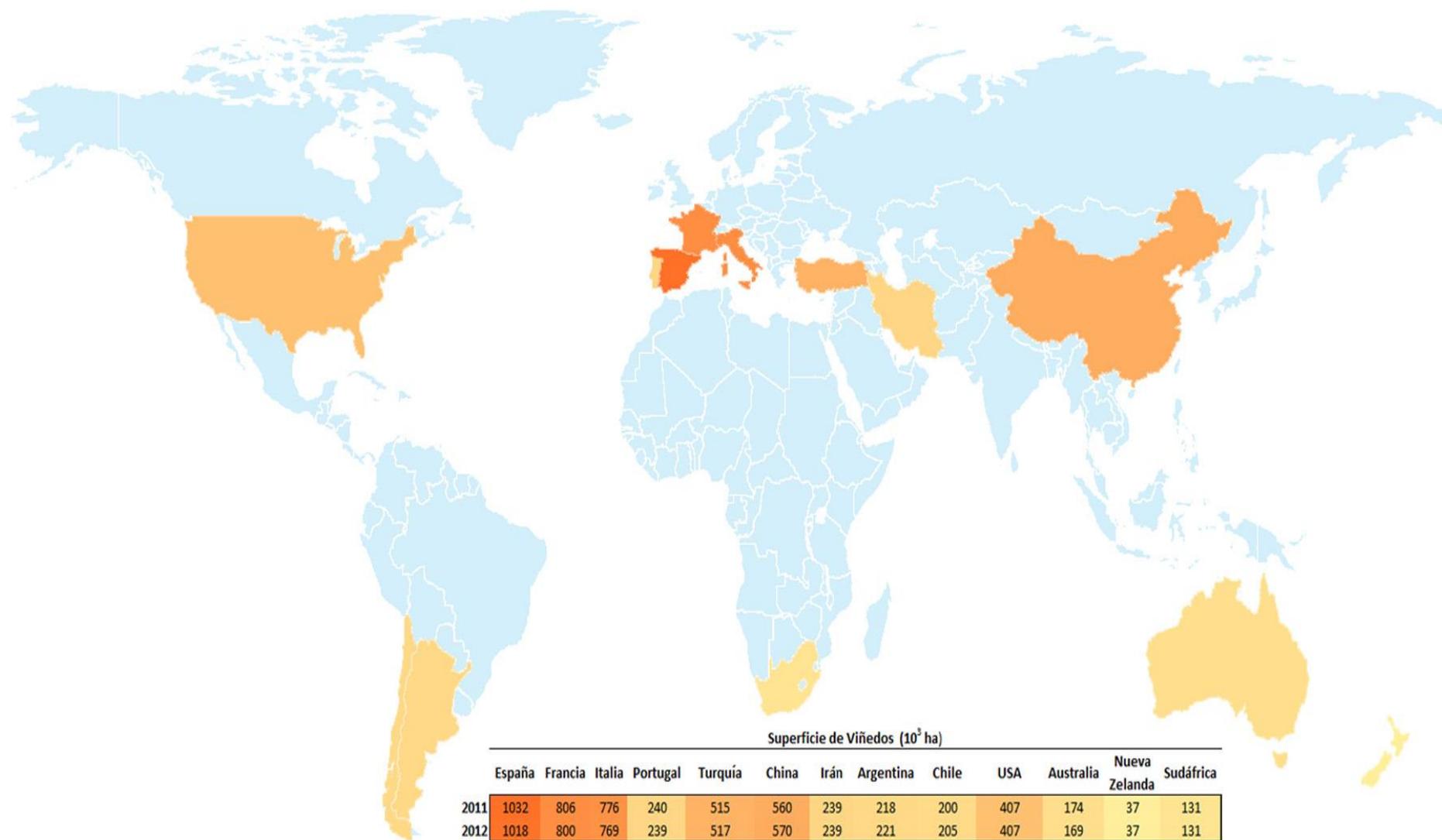


Figura A. 1 Mapa de superficie de viñedos en el mundo, adaptado del Informe Estadístico del Mundo Vitivinícola 2013 del OVI

9.2 Tablas

Tabla A. 1 Tiempo requerido para tratar una UF del sistema estudiado y comparación de modos de trabajo del reactor, modo fijo o móvil

Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C5 fijo	L*	L	L	L**	L	L*	L	L	L**
	M	M	M	M*	M	M	M	M	M*
	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	J	J**	J	J	J	J	J**	J	J
	V	V*	V	V	V**	V	V*	V	V
	S	S	S	S	S	S	S	S	S
D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C5 móvil	L*	L	L*	L	L*	L	L*	L	L*
	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	J	J**	J	J**	J	J**	J	J**	J
	V	V	V	V	V	V	V	V	V
	S	S	S	S	S	S	S	S	S
D	D	D	D	D	D	D	D	D	
Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C6 fijo	L*	L	L	L	L*	L	L	L	L*
	M	M**	M	M	M	M**	M	M	M
	X	X*	X	X	X	X*	X	X	X
	J	J	J**	J	J	J	J**	J	J
	V	V	V*	V	V	V	V*	V	V
	S	S	S	S**	S	S	S	S**	S
D	D	D	D	D	D	D	D	D	
Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C6 móvil	L*	L	L	L*	L	L	L*	L	L
	M	M**	M	M	M**	M	M	M	M
	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	J	J*	J	J	J*	J	J	J*	J
	V	V	V**	V	V	V**	V	V	V**
	S	S	S	S	S	S	S	S	S
D	D	D	D	D	D	D	D	D	

* Calentamiento

* Inicio de tratamiento de UF

** Fin de tratamiento de UF

Desplazamiento de reactor

Descanso

Periodo de repetición del ciclo

Tabla A. 2. Comparativa de las emisiones equivalentes para cada categoría de impacto ambiental para los ciclos de vida estudiados, quema de la madera y producción de biochar en el pirolizador térmicamente autosostenible en modo fijo y móvil.

Índice de impacto ambiental	Unidades	Ciclo de Vida de la Quema de madera	Ciclo de vida Reactor Fijo	Ciclo de vida Reactor Móvil
Oxidación Fotoquímica	kg C ₂ H ₄	19,12	-0,09	-0,13
Ecotoxicidad terrestre	kg 1,4-DB eq	240,92	0,53	-0,11
Ecotoxicidad marina	kg 1,4-DB eq	450586,60	36563,77	8111,89
Ecotoxicidad de agua dulce	kg 1,4-DB eq	685,59	10,66	-1,59
Toxicidad humana	kg 1,4-DB eq	28405,50	77,31	20,50
Disminución de capa de ozono	kg CFC-11 eq	0,00	0,00	0,00
Calentamiento global (GWP 100)	kg CO ₂ eq	1037,33	-7298	-7657,37
Eutroficación	kg PO ₄ eq	51,87	-0,63	-0,84
Acidificación	kg SO ₂ eq	55,30	-2,36	-3,48
Agotamiento de recursos abióticos	kg Sb eq	0,00	4,41	1,99

En la Tabla A. 2 se muestran las cantidades equivalentes de emisiones para cada categoría de impacto ambiental en el ciclo de vida de la quema de madera y el ciclo de vida de la producción de biochar bajo los escenarios de “reactor fijo” y “reactor móvil”. Las unidades en las que se presentan son definidas por el método de análisis de impacto ambiental utilizado (CML 2 baseline 2000).

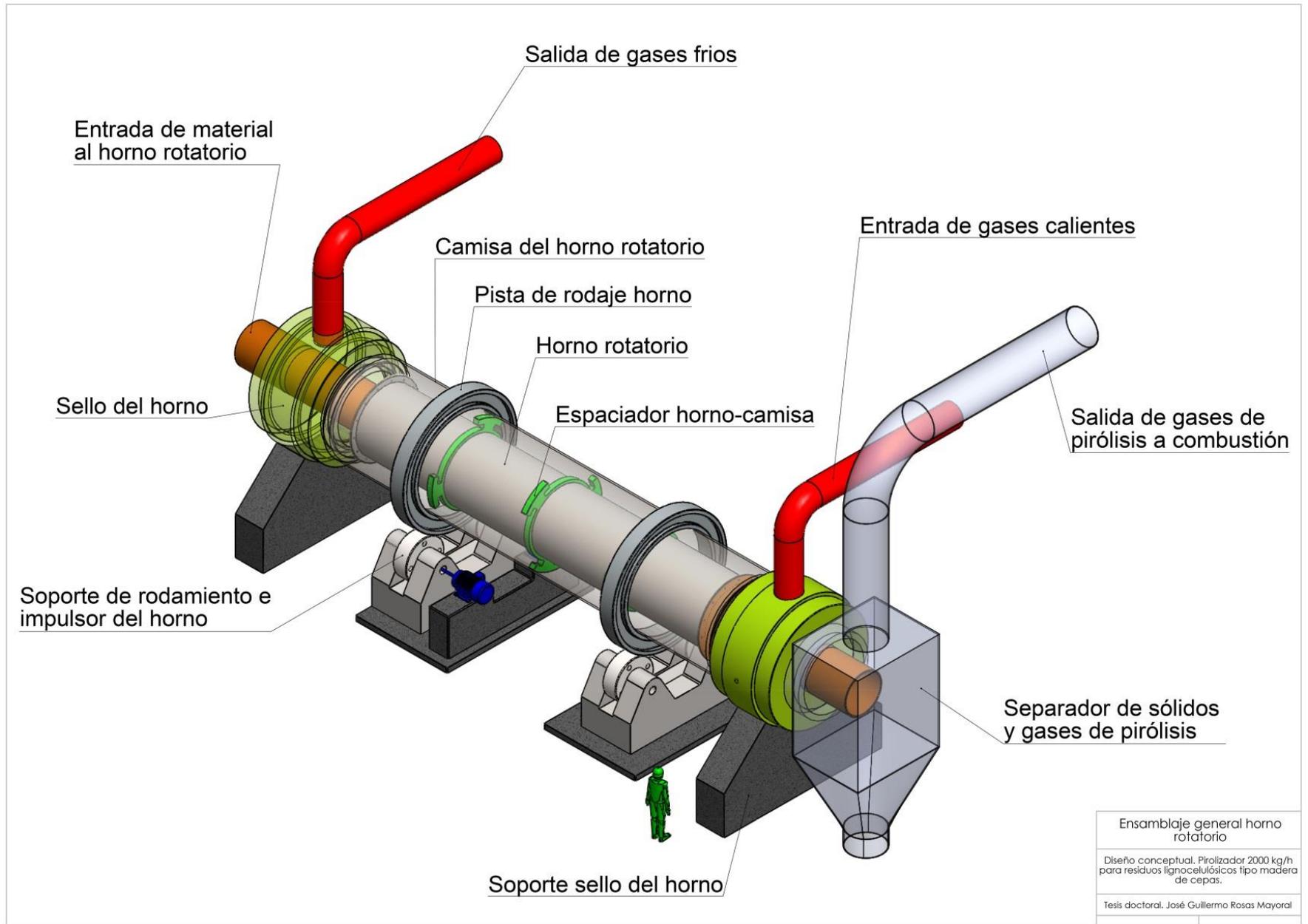
Tabla A. 3. Lista de empresas dedicadas al diseño, construcción o comercialización de equipos de pirólisis a escala industrial.

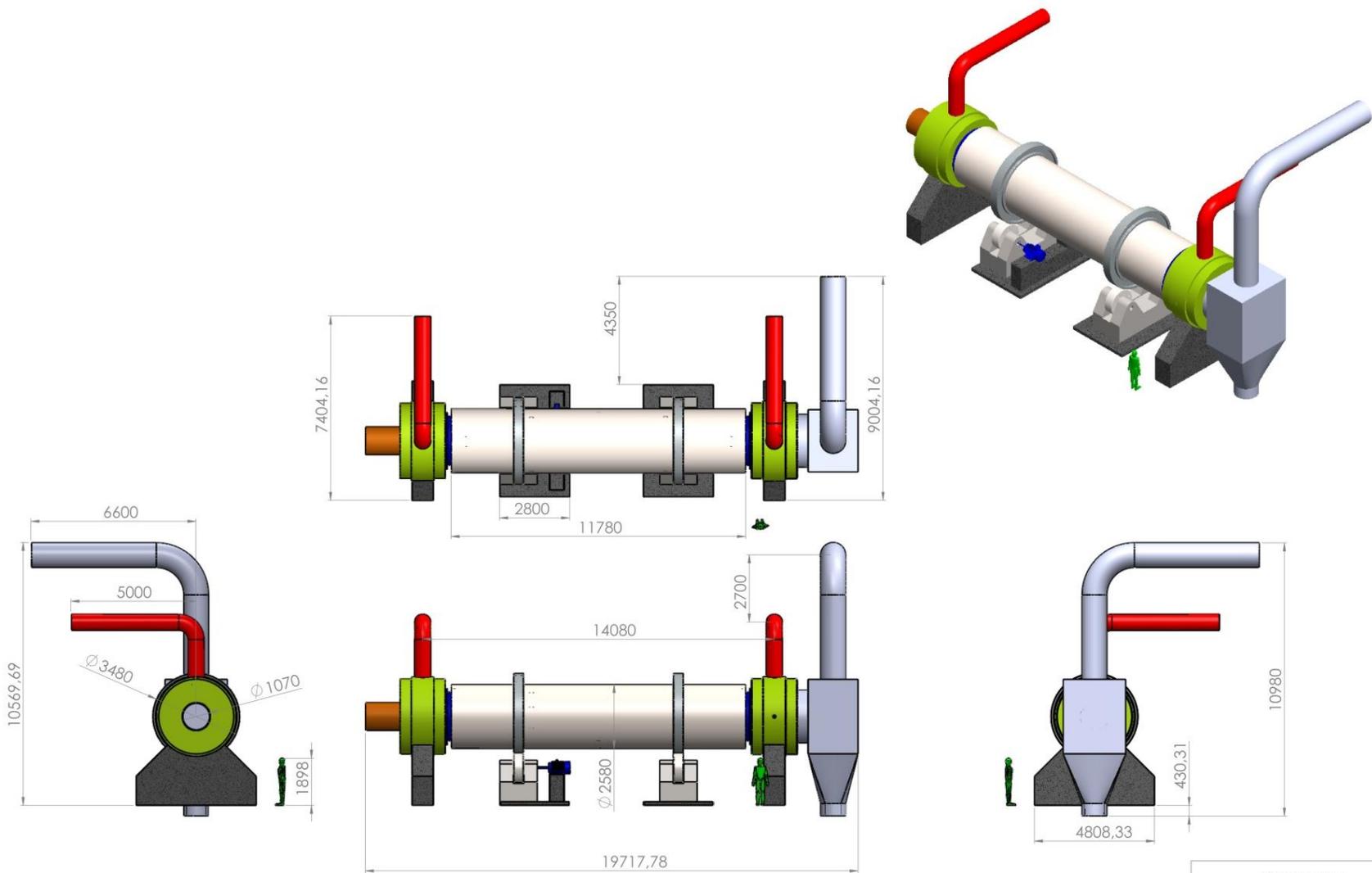
Compañía	Comentario	Portal de internet	País
3R Environmental Technology Group	Compañía de origen sueco de ingeniería industrial, desarrolla tecnología de pirólisis, biochar y carbono-refinería. Tecnología llamada 3R, pirólisis en vacío entre 450 y 850°C, en un horno horizontal calentado de forma indirecta.	http://www.3ragrocarbon.com/3r-technology	Suecia
Abri Tech Inc	Sistemas transportables que pueden ser colocados estratégicamente en las zonas de producción de biomasa. Planta de hasta 50 toneladas de materia seca por día.	http://www.abritechinc.com	Canadá
Advanced gasification technology	Estudio, desarrollo, innovación e industrialización de sistemas de gasificación pirólítica para la producción de gas de síntesis destinado a la generación eléctrica o usos diversos a partir de biomasa vegetales u otros materiales orgánicos. Sistemas modulares de micro generalización eléctrica de 350 KWe o 1.000 KWt por gasificación de biomasa	http://www.agtgasification.com	Italia
AgriTherm	Sistema móvil para la pirólisis rápida conversión in situ de la biomasa de bajo valor en BioOil de mayor valor y el biochar.	http://agri-therm.com	Canadá
AVA-CO2 Schweiz AG	Esta compañía planea, implementa y opera plantas de Carbonización Hidro-termal para sus clientes.	http://www.ava-co2.com	Suiza
Avello Bioenergy	Proyecto de planta de demostración de tecnología de pirólisis rápida, para capacidad de 2,5 toneladas/día de biomasa seca.	http://www.avellobioenergy.com	EE.UU.
Biochar Solutions	Diseño y fabricación de equipos de pirólisis continua para empresas del sector maderero	http://www.biocharsolutions.com	EE.UU.
Biogreen ETIA group	Desarrollo, fabricación y venta de equipos de pirólisis.	http://www.biogreen-energy.com	Francia
Biomacon	Fabricación y venta de equipos de pirólisis para producción de biochar a pequeña escala.	http://www.biomacon.com	Alemania
Black is Green	Fabricación y venta de equipos de pirólisis para producción de biochar, produce reactores móviles de múltiples hogares	http://www.blackisgreen.net	Australia
Earth systems	Construye y comercializa dos modelos de pirolizadores en tandas que son transportables.	http://www.esenergy.com.au	Australia
Genesis Industries	Desarrolla, construye y comercializa equipos de pirólisis de media capacidad, modelos de 200 y 1000 kg/h	http://egenindustries.com/technology	EE.UU.
Green Charcoal International	Reactor de pirólisis continua, hasta 3500 toneladas al año. Utiliza el gas de pirólisis para el propio sistema.	http://www.green-charcoal.com	Francia
Iwamoto Incorporation	Comercializa pirolizadores continuos de hasta 3 toneladas al día. Puede procesar residuos con alta humedad como desperdicios de comida.	http://superstoneclean.com/biochar-technology	Japón
New England Biochar	Comercializa instalaciones de sistemas de pirólisis por tandas en hornos tipo "Adam-retort".	http://newenglandbiochar.org	EE.UU.

9. Anexos

Pacific Pyrolysis	Comercializa reactores de pirólisis lenta para biomasa tipo lignocelulósica o deyecciones ganaderas de hasta 4 toneladas por día.	http://pacificpyrolysis.com/technology.html#features	Australia
Piroeco	Fabricantes y comercializadores de hornos de retorta de 6 m ³ para la producción de biochar.	http://www.piroeco.com	España
Pyreg	Fabricantes de sistemas de carbonización a 800 °C y combustión de los gases generados en una cámara separada a 1250 °C. Capacidad de 180 kg/h	http://www.pyreg.de/home-en.html	Alemania
Splainex	Comercialización de pirolizadores tipo horno rotatorio en continuo para residuos sólidos urbanos y biomasa lignocelulósica	http://www.splainex.com/waste_recycling.htm#continuous_pyrolysis	Países Bajos
Zero Point Clean Technology	Sistemas de gasificación de biomasa para la producción de energía por medio de motores de gas y utilización del residuo sólido como biochar.	http://www.zeropointclean.com/technology	EE.UU.

9.3 Planos orientativos de las dimensiones del horno rotatorio calculado





Dimensiones	
Diseño conceptual. Pirólizador 2000 kg/h para residuos lignocelulósicos tipo madera de cepas.	
Tesis doctoral. José Guillermo Rosas Mayoral	
Cotas en mm.	

9.4 Fichas técnicas de biochar estándar del Centro de Investigación del Biochar del Reino Unido (UKBRC)

A continuación se incluyen, con fines comparativos, algunas fichas técnicas de la caracterización de distintos biochar.



UK Biochar Research Centre

reducing and removing CO₂ while improving soils: a significant and sustainable response to climate change

www.biochar.ac.uk | biochar@ed.ac.uk

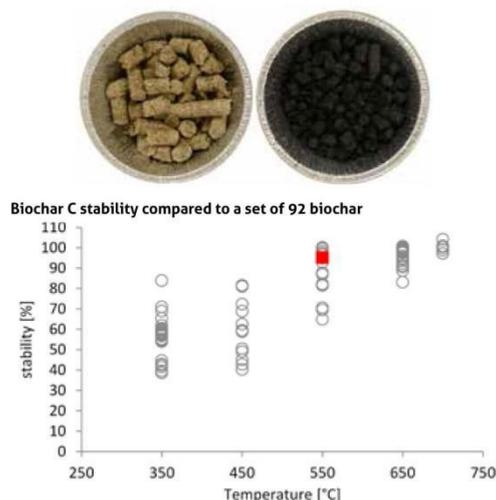


MSP550

Standard biochar specification sheet – Version 1.0 | November 2014

Feedstock: Miscanthus Straw Pellets | **Production:** Pilot-scale rotary kiln pyrolysis unit, nominal peak temperature 550°C

Key features: • Reproducible • Extensively characterised • Readily available



Advanced Analysis & Soil Enhancement Properties		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Mineral N (ammonium & nitrate)	mg/kg (d.b.)	<3	- (4)
Total P ^(c)	wt% (d.b.)	0.19	0.04 (4)
Total K ^(c)	wt% (d.b.)	0.95	0.08 (4)
Available P	mg/kg (d.b.)	tbd	tbd
Volatile Matter ^(a)	wt% (d.b.)	11.62	1.54 (4)
Total Surface Area	m ² /g (d.b.)	33.6	- (1)
External Surface Area	m ² /g (d.b.)	tbd	tbd

Basic Utility Properties		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Moisture ^(a)	wt% (a.r.)	1.83	0.12 (4)
C _{tot}	wt% (d.b.)	75.41	2.75 (4)
H	wt% (d.b.)	2.42	0.30 (4)
O (by difference)	wt% (d.b.)	9.24	2.30 (4)
H:C _{tot}	Molar ratio	0.38	0.04 (4)
O:C _{tot}	Molar ratio	0.09	0.03 (4)
C _{org}	wt% (d.b.)	tbd	tbd
H:C _{org}	Molar ratio	tbd	tbd
Total ash ^(a)	wt% (d.b.)	12.15	1.00 (4)
Total N	wt% (d.b.)	0.78	0.09 (4)
pH	[-]	9.77	0.21 (4)
Electric conductivity	dS/m	0.82	0.18 (4)
Liming (if pH above 7)	% CaCO ₃	tbd	tbd
Biochar C stability ^(b)	% C-basis	94.92	0.65 (4)

Production parameters		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Nominal HTT	°C	550	- (1)
Reactor wall temp.	°C	550	- (1)
Max. char HTT	°C	554	- (1)
Heating rate	°C/min	65	- (1)
Kiln residence time	min	12	- (1)
Mean time at HTT	min	3.9	- (1)
Biochar yield	wt% (d.b.)	22.81	1.60 (4)
Pyrolysis liquid yield	wt% (d.b.)	41.00	- (1)
Pyrolysis gas yield	wt% (d.b.)	34.12	- (1)
Pyrolysis liquid HHV	MJ/kg	0.37	- (1)
Pyrolysis gas HHV	MJ/kg	9.37	- (1)

Toxicant Reporting - Total Content		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)	comparison vs. recommended standard thresholds*		
Germination Inhibition Assay	pass/fail	tbd	tbd	IBI	EBC (premium)	BQM (high grade)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (EPA16) ^(d)	mg/kg dry wt	0.53	0.28 (4)	6-20	4	20
Dioxin/ Furan (PCDD/ Fs) ^(e)	ng/kg dry wt	2.70	- (1)	9	20	20
Polychlorinated Biphenyls (PCBs) ^(f)	ng/kg dry wt	0.04	- (1)	0.2-0.5	0.2	0.50
As	mg/kg dry wt	1.35	0.62 (3)	12-100	n/a	10
Cd	mg/kg dry wt	0.71	0.97 (3)	1.4-39	1	3
Cr	mg/kg dry wt	8.67	3.32 (3)	64-1200	80	15
Co	mg/kg dry wt	2.69	2.02 (3)	40-150	n/a	n/a
Cu	mg/kg dry wt	26.64	37.87 (3)	63-1500	100	40
Pb	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	70-500	120	60
Hg	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	1-17	1	1
Mo	mg/kg dry wt	7.90	6.25 (3)	5-20	n/a	10
Ni	mg/kg dry wt	4.95	2.01 (3)	47-600	30	10
Se	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	1-36	n/a	5
Zn	mg/kg dry wt	63.40	30.35 (3)	200-7000	400	150

Notes: HTT=highest treatment temperature, HHV = higher heating value, tbd = to be defined in next version, bdl. = below detection limit, SD = standard deviation (refers to run-to-run consistency, not analytical error) + available standards related to biochar (IBI = International Biochar Initiative, EBC = European Biochar Standard, BQM = Biochar Quality Mandate), * as TEQ (toxic equivalent) values were bdl, total (tetra to octa chlorinated) dioxin/furan content is reported instead.

(a) TGA, (b) Cross A, Sohi SP (2013), (c) Aqua Regia digestion followed by ICP, (d) Soxhlet extraction (toluene, 6h) determination by GCMS, (e) US EPA 1613, (f) AES O84 (based on US EPA 1668)

For full details please go to: http://www.charchive.org/record.php?record_id=97

Ficha técnica A. 1. Biochar estándar del UKBRC, Miscanthus Straw Pellets 550°C



UK Biochar Research Centre

reducing and removing CO₂ while improving soils: a significant and sustainable response to climate change

www.biochar.ac.uk | biochar@ed.ac.uk



MSP700

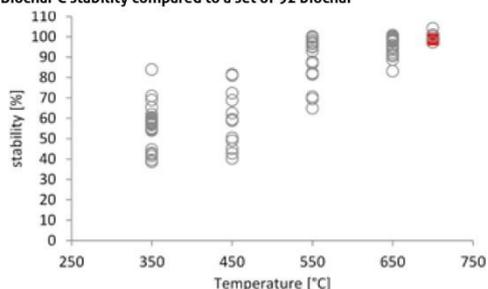
Standard biochar specification sheet – Version 1.0 | November 2014

Feedstock: Miscanthus Straw Pellets | **Production:** Pilot-scale rotary kiln pyrolysis unit, nominal peak temperature 700°C

Key features: • Reproducible • Extensively characterised • Readily available



Biochar C stability compared to a set of 92 biochar



Advanced Analysis & Soil Enhancement Properties		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Mineral N (ammonium & nitrate)	mg/kg (d.b.)	<3	- (2)
Total P ^(c)	wt% (d.b.)	0.76	0.45 (4)
Total K ^(c)	wt% (d.b.)	2.60	0.75 (4)
Available P	mg/kg (d.b.)	tbd	tbd
Volatile Matter ^(a)	wt% (d.b.)	7.71	0.10 (2)
Total Surface Area	m ² /g (d.b.)	37.2	- (1)
External Surface Area	m ² /g (d.b.)	tbd	tbd

Basic Utility Properties		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Moisture ^(a)	wt% (a.r.)	2.23	0.06 (2)
C _{tot}	wt% (d.b.)	79.18	0.07 (2)
H	wt% (d.b.)	1.26	0.12 (2)
O (by difference)	wt% (d.b.)	6.99	0.19 (2)
H:C _{tot}	Molar ratio	0.19	0.02 (4)
O:C _{tot}	Molar ratio	0.07	0.00 (2)
C _{org}	wt% (d.b.)	tbd	tbd
H:C _{org}	Molar ratio	tbd	tbd
Total ash ^(a)	wt% (d.b.)	11.55	0.17 (2)
Total N	wt% (d.b.)	1.03	0.03 (2)
pH	[-]	9.72	0.30 (4)
Electric conductivity	dS/m	1.91	0.27 (4)
Liming (if pH above 7)	% CaCO ₃	tbd	tbd
Biochar C stability ^(b)	% C-basis	98.93	0.14 (3)

Production parameters		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Nominal HTT	°C	700	- (1)
Reactor wall temp.	°C	700	- (1)
Max. char HTT	°C	tbd	tbd
Heating rate	°C/min	80	- (1)
Kiln residence time	min	12	- (1)
Mean time at HTT	min	tbd	tbd
Biochar yield	wt% (d.b.)	21.07	0.11 (2)
Pyrolysis liquid yield	wt% (d.b.)	33.69	- (1)
Pyrolysis gas yield	wt% (d.b.)	44.29	- (1)
Pyrolysis liquid HHV	MJ/kg	2.29	- (1)
Pyrolysis gas HHV	MJ/kg	12.42	- (1)

Toxicant Reporting - Total Content		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)	comparison vs. recommended standard thresholds*		
				IBI	EBC (premium)	BQM (high grade)
Germination Inhibition Assay	pass/fail	tbd	tbd			
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (EPA16) ^(d)	mg/kg dry wt	0.12	0.01 (2)	6-20	4	20
Dioxin/ Furan (PCDD/ Fs) ^(e)	ng/kg dry wt	3.90	- (1)	9	20	20
Polychlorinated Biphenyls (PCBs) ^(f)	ng/kg dry wt	0.00	- (1)	0.2-0.5	0.2	0.50
As	mg/kg dry wt	1.60	1.41 (3)	12-100	n/a	10
Cd	mg/kg dry wt	4.58	7.67 (3)	1.4-39	1	3
Cr	mg/kg dry wt	36.14	9.99 (3)	64-1200	80	15
Co	mg/kg dry wt	3.91	2.63 (3)	40-150	n/a	n/a
Cu	mg/kg dry wt	5.88	0.79 (3)	63-1500	100	40
Pb	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	70-500	120	60
Hg	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	1-17	1	1
Mo	mg/kg dry wt	22.63	14.97 (3)	5-20	n/a	10
Ni	mg/kg dry wt	30.40	3.86 (3)	47-600	30	10
Se	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	1-36	n/a	5
Zn	mg/kg dry wt	44.53	16.61 (3)	200-7000	400	150

Notes: HTT=highest treatment temperature, HHV = higher heating value, tbd = to be defined in next version, bdl. = below detection limit, SD = standard deviation (refers to run-to-run consistency, not analytical error) + available standards related to biochar (IBI = International Biochar Initiative, EBC = European Biochar Standard, BQM = Biochar Quality Mandate), * as TEQ (toxic equivalent) values were bdl, total (tetra to octa chlorinated) dioxin/furan content is reported instead.

(a) TGA, (b) Cross A, Sohi SP (2013), (c) Aqua Regia digestion followed by ICP, (d) Soxhlet extraction (toluene, 6h) determination by GCMS, (e) US EPA 1613, (f) AES O84 (based on US EPA 1668)

For full details please go to: http://www.charchive.org/record.php?record_id=96

Ficha técnica A. 2. Biochar estándar del UKBRC, Miscanthus Straw Pellets 700°C



UK Biochar Research Centre

reducing and removing CO₂ while improving soils: a significant and sustainable response to climate change

www.biochar.ac.uk | biochar@ed.ac.uk



SWP550

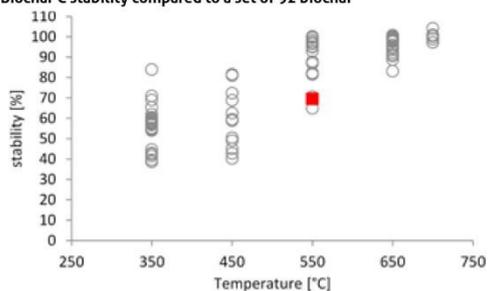
Standard biochar specification sheet – Version 1.0 | November 2014

Feedstock: Soft Wood Pellets | **Production:** Pilot-scale rotary kiln pyrolysis unit, nominal peak temperature 550°C

Key features: • Reproducible • Extensively characterised • Readily available



Biochar C stability compared to a set of 92 biochar



Advanced Analysis & Soil Enhancement Properties		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Mineral N (ammonium & nitrate)	mg/kg (d.b.)	<3	- (4)
Total P ^(c)	wt% (d.b.)	0.06	0.04 (4)
Total K ^(c)	wt% (d.b.)	0.25	0.07
Available P	mg/kg (d.b.)	tbd	tbd
Volatile Matter ^(d)	wt% (d.b.)	14.20	0.81 (8)
Total Surface Area	m ² /g (d.b.)	26.40	- (1)
External Surface Area	m ² /g (d.b.)	tbd	tbd

Basic Utility Properties		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Moisture ^(a)	wt% (a.r.)	1.52	0.16 (8)
C _{tot}	wt% (d.b.)	85.52	1.22 (9)
H	wt% (d.b.)	2.77	0.09 (9)
O (by difference)	wt% (d.b.)	10.36	1.19 (9)
H:C _{tot}	Molar ratio	0.39	0.01 (9)
O:C _{tot}	Molar ratio	0.09	0.01 (9)
C _{org}	wt% (d.b.)	tbd	tbd
H:C _{org}	Molar ratio	tbd	tbd
Total ash ^(a)	wt% (d.b.)	1.25	0.42 (11)
Total N	wt% (d.b.)	<0.10	- (9)
pH	[-]	7.91	0.30 (4)
Electric conductivity	dS/m	0.09	0.03 (4)
Liming (if pH above 7)	% CaCO ₃	tbd	tbd
Biochar C stability ^(b)	% C-basis	69.62	0.20 (5)

Production parameters		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Nominal HTT	°C	550	- (1)
Reactor wall temp.	°C	550	- (1)
Max. char HTT	°C	543.78	- (1)
Heating rate	°C/min	548.58	- (1)
Kiln residence time	min	12	- (1)
Mean time at HTT	min	3.9	- (1)
Biochar yield	wt% (d.b.)	21.80	0.79 (6)
Pyrolysis liquid yield	wt% (d.b.)	37.00	- (1)
Pyrolysis gas yield	wt% (d.b.)	39.00	- (1)
Pyrolysis liquid HHV	MJ/kg	13.87	- (1)
Pyrolysis gas HHV	MJ/kg	10.66	- (1)

Toxicant Reporting - Total Content		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)	comparison vs. recommended standard thresholds*		
				IBI	EBC (premium)	BQM (high grade)
Germination Inhibition Assay	pass/fail	tbd	tbd			
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (EPA16) ^(d)	mg/kg dry wt	4.39	3.45 (4)	6-20	4	20
Dioxin/ Furan (total PCDD/ Fs) ^{(e)*}	ng/kg dry wt	0.02	- (1)	9	20	20
Polychlorinated Biphenyls (PCBs) ^(f)	ng/kg dry wt	0.17	-(1)	0.2-0.5	0.2	0.50
As	mg/kg dry wt	0.90	1.19 (3)	12-100	n/a	10
Cd	mg/kg dry wt	3.48	5.76 (3)	1.4-39	1	3
Cr	mg/kg dry wt	34.57	38.17 (3)	64-1200	80	15
Co	mg/kg dry wt	1.04	0.20 (3)	40-150	n/a	n/a
Cu	mg/kg dry wt	19.41	22.31 (3)	63-1500	100	40
Pb	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	70-500	120	60
Hg	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	1-17	1	1
Mo	mg/kg dry wt	3.36	1.17 (3)	5-20	n/a	10
Ni	mg/kg dry wt	3.30	2.27 (3)	47-600	30	10
Se	mg/kg dry wt	5.68	5.53 (3)	1-36	n/a	5
Zn	mg/kg dry wt	25.71	5.20 (3)	200-7000	400	150

Notes: HTT=highest treatment temperature, HHV = higher heating value, tbd = to be defined in next version, bdl. = below detection limit, SD = standard deviation (refers to run-to-run consistency, not analytical error) + available standards related to biochar (IBI = International Biochar Initiative, EBC = European Biochar Standard, BQM = Biochar Quality Mandate), * as TEQ (toxic equivalent) values were bdl, total (tetra to octa chlorinated) dioxin/furan content is reported instead.

(a) TGA, (b) Cross A, Sohi SP (2013), (c) Aqua Regia digestion followed by ICP, (d) Soxhlet extraction (toluene, 6h) determination by GCMS, (e) US EPA 1613, (f) AES O84 (based on US EPA 1668)

For full details please go to: http://www.charchive.org/record.php?record_id=94

Ficha técnica A. 3. Biochar estándar del UKBRC, Soft Wood Pellets 550°C



UK Biochar Research Centre

reducing and removing CO₂ while improving soils: a significant and sustainable response to climate change

www.biochar.ac.uk | biochar@ed.ac.uk



SWP700

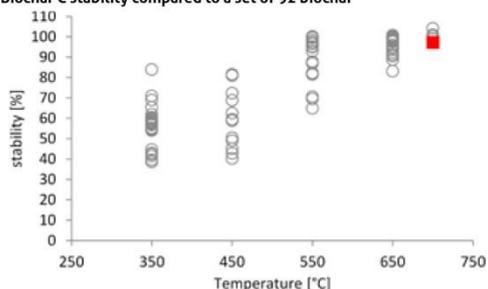
Standard biochar specification sheet – Version 1.0 | November 2014

Feedstock: Soft Wood Pellets | **Production:** Pilot-scale rotary kiln pyrolysis unit, nominal peak temperature 700°C

Key features: • Reproducible • Extensively characterised • Readily available



Biochar C stability compared to a set of 92 biochar



Advanced Analysis & Soil Enhancement Properties		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Mineral N (ammonium & nitrate)	mg/kg (d.b.)	<3	- (4)
Total P ^(c)	wt% (d.b.)	0.07	0.04 (4)
Total K ^(c)	wt% (d.b.)	0.28	0.09 (4)
Available P	mg/kg (d.b.)	tbd	tbd
Volatile Matter ^(a)	wt% (d.b.)	6.66	0.46 (8)
Total Surface Area	m ² /g (d.b.)	162.3	- (1)
External Surface Area	m ² /g (d.b.)	tbd	tbd

Basic Utility Properties		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Moisture ^(a)	wt% (a.r.)	1.00	0.24 (8)
C _{tot}	wt% (d.b.)	90.21	0.39 (9)
H	wt% (d.b.)	1.83	0.15 (9)
O (by difference)	wt% (d.b.)	6.02	0.74 (8)
H:C _{tot}	Molar ratio	0.24	0.02 (8)
O:C _{tot}	Molar ratio	0.05	0.01 (8)
C _{org}	wt% (d.b.)	tbd	tbd
H:C _{org}	Molar ratio	tbd	tbd
Total ash ^(a)	wt% (d.b.)	1.89	0.43 (8)
Total N	wt% (d.b.)	<0.1	- (9)
pH	[-]	8.44	0.69 (4)
Electric conductivity	dS/m	0.16	0.06 (4)
Liming (if pH above 7)	% CaCO ₃	tbd	tbd
Biochar C stability ^(b)	% C-basis	97.27	0.50 (7)

Production parameters		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)
Nominal HTT	°C	700	- (1)
Reactor wall temp.	°C	700	- (1)
Max. char HTT	°C	680	- (1)
Heating rate	°C/min	87	- (1)
Kiln residence time	min	12	- (1)
Mean time at HTT	min	5	- (1)
Biochar yield	wt% (d.b.)	17.34	2.46 (6)
Pyrolysis liquid yield	wt% (d.b.)	27.64	- (1)
Pyrolysis gas yield	wt% (d.b.)	54.05	- (1)
Pyrolysis liquid HHV	MJ/kg	1.06	- (1)
Pyrolysis gas HHV	MJ/kg	12.6	- (1)

Toxicant Reporting - Total Content		Mean	Run-to-Run Variation, SD(n)	comparison vs. recommended standard thresholds*	IBI	EBC (premium)	BQM (high grade)
Germination Inhibition Assay	pass/fail	tbd	tbd		6-20	4	20
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (EPA16) ^(d)	mg/kg dry wt	0.18	0.08 (9)		9	20	20
Dioxin/ Furan (PCDD/ Fs) ^(e)	ng/kg dry wt	3.30	- (1)		0.2-0.5	0.2	0.50
Polychlorinated Biphenyls (PCBs) ^(f)	ng/kg dry wt	0.17	- (1)		12-100	n/a	10
As	mg/kg dry wt	0.61	0.69 (3)		1.4-39	1	3
Cd	mg/kg dry wt	8.16	13.86 (3)		64-1200	80	15
Cr	mg/kg dry wt	123.35	49.92 (3)		40-150	n/a	n/a
Co	mg/kg dry wt	4.37	1.73 (3)		63-1500	100	40
Cu	mg/kg dry wt	9.66	3.03 (3)		70-500	120	60
Pb	mg/kg dry wt	bdl	- (3)		1-17	1	1
Hg	mg/kg dry wt	bdl	- (3)		5-20	n/a	10
Mo	mg/kg dry wt	38.54	26.17 (3)		47-600	30	10
Ni	mg/kg dry wt	74.07	31.09 (3)	1-36	n/a	5	
Se	mg/kg dry wt	bdl	- (3)	200-7000	400	150	
Zn	mg/kg dry wt	99.60	141.28 (3)				

Notes: HTT=highest treatment temperature, HHV = higher heating value, tbd = to be defined in next version, bdl. = below detection limit, SD = standard deviation (refers to run-to-run consistency, not analytical error) + available standards related to biochar (IBI = International Biochar Initiative, EBC = European Biochar Standard, BQM = Biochar Quality Mandate), * as TEQ (toxic equivalent) values were bdl, total (tetra to octa chlorinated) dioxin/furan content is reported instead.

(a) TGA, (b) Cross A, Sohi SP (2013), (c) Aqua Regia digestion followed by ICP, (d) Soxhlet extraction (toluene, 6h) determination by GCMS, (e) US EPA 1613, (f) AES O84 (based on US EPA 1668)

For full details please go to: http://www.charchive.org/record.php?record_id=95

Ficha técnica A. 4. Biochar estándar del UKBRC, Soft Wood Pellets 700°C

