



Universidad de León



Escuela Superior y Técnica
de Ingenieros de Minas

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA MINERA Y DE RECURSOS ENERGÉTICOS

TRABAJO FIN DE MASTER

APLICACIÓN DEL CARBONIZADO DE PIRÓLISIS DE RESIDUOS BIOLIGNOCELULÓSICOS COMO ADSORBENTE INDUSTRIAL.

León, julio de 2016

Autor: Manuel García Sierra

Tutor: Jorge Cara Jiménez

Cotutora: Natalia Gómez Marín

El presente proyecto ha sido realizado por D. Manuel García Sierra, alumno de la Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas de la Universidad de León para la obtención del título de Máster en Ingeniería Minera y de Recursos Energéticos.

La tutoría de este proyecto ha sido llevada a cabo por D. Jorge Cara Jiménez y por Dña. Natalia Gómez Marín, profesores del Máster Universitario en Ingeniería Minera y de Recursos Energéticos.

Visto Bueno

Fdo.: D. Manuel García Sierra

El autor del Trabajo Fin de Máster

Fdo.: D. Jorge Cara Jiménez y Dña. Natalia
Gómez Marín

Tutor y Cotutora del Trabajo Fin de
Máster

RESUMEN

La generación y gestión de residuos ha estado íntimamente relacionada con el ser humano desde su aparición. Antiguamente, el hombre amparaba su subsistencia en el consumo y uso de recursos naturales. Los restos de su actividad se integraban rápidamente en la naturaleza; aun así, es posible encontrar restos de conchas marinas y huesos de animales, subproductos que la naturaleza no pudo asimilar. A medida que el desarrollo económico y social del hombre continuaba, apoyándose cada vez más en la transformación de materias primas, generación y gestión de residuos han pasado a ocupar un papel cada vez más importante, dando origen a diversos enfoques y políticas para afrontar el problema a lo largo de la historia. Las consecuencias sobre el medio ambiente de estas políticas, unidas a los modelos de producción que motivaron su origen, han hecho que en el momento actual, un residuo no deba ni pueda ser visto como una molestia a eliminar si no como un problema complejo cuyo tratamiento debe ser beneficioso para la sociedad.

En el ámbito de la economía circular, modelo en el que se minimiza la producción de residuos gracias a la reutilización, revalorización o transformación de los mismos para su reintegración en la cadena de creación de valor, los procesos de transformación de los residuos son una herramienta valiosa para lograr este fin.

Dentro de los procesos de transformación se encuentra la producción de pirolizados a partir de materia orgánica, la cual, si bien no es una actividad nueva para el ser humano, es capaz de generar productos que ajusten a unas características determinadas, asegurando a su vez que cumplirán con garantías medioambientales y de sostenibilidad energética.

Unidas a otras técnicas de aprovechamiento de residuos agroindustriales, la pirólisis ofrece la oportunidad de conseguir un producto que permita la fijación de carbono a la vez que resulta útil para aplicaciones como adsorbente de sustancias polares en actividades de filtración de aguas residuales, desodorización; al mismo tiempo también actúa como fuente de carbono en remediación de suelos. Además, la obtención de pirolizados puede, bajo las condiciones adecuadas, ser una actividad auto sostenible energéticamente, con lo que no sería necesario aportar energía de fuentes externas para la consecución de un resultado. Ésta última posibilidad se ve favorecida por el aprovechamiento de los gases de pirólisis como fuente de energía.

El objeto de este trabajo fin de master es analizar la capacidad de retención de agua en cuatro pirolizados de distinta génesis, perfectamente caracterizados en trabajos anteriores, con el fin reflexionar sobre las posibles diferencias y así, poder establecer más adelante su viabilidad como filtro industrial de agua o agente para la retención de humedad en suelos que precisen remediación, en un rango de temperaturas determinado.

Esta relación permitiría aumentar la flexibilidad del residuo revalorizado en tanto abriría nuevas oportunidades para su comercialización y por tanto, mejoraría la viabilidad de ésta técnica dentro de la economía circular.

ABSTRACT

Since the inception of the first human settlements, waste generation and management has been a source of growing concern. Formerly integrated in nature without much dismay or effort, garbage generated quickly grew as the industrial activity became more complex and prolific, to the point of requiring policy to be stabilised. Closely related to the production model it stemmed from, this approaches to the problem have played an important role in the environmental degradation associated with human development, which, in turn, has encouraged the most recent approach to handling wastes. No longer viewed as something to be disposed of, waste are now regarded as a complex problem which must be solved to benefit society as a whole.

So is that circular economy model integrate waste as a part of a value-creating cycle that seeks to minimize environmental damage by increasing energy efficiency and reducing raw matter requirements for both new and existing procedures. As for wastes, this mean that now they are subject to reuse, recovery and transformation operations, being disposal the last resort to be avoided as much as economically possible.

It is within the boundaries of this model that the very well-known practice of pirolizing organic matter is regarded as a viable option for the transformation of agricultural waste. In one hand, it allows to create a carbon sink that can be used efficiently as sorbent in water treatment, deodorant, filter... while, in the other, preventing hazardous practices such as stubble burning or straightforward disposal.

The more uses, the more flexible and therefore viable an option becomes. It is under this principle that the scope of this project was established, it seeks to determine whether four well defined and characterized pyrolyzed materials have good water holding properties without requiring any further modification in the production process or subsequent activation.

If so, it would open the way for following research to be done in this matter, ideally ending with another use for a well-known and adequate waste-valorising technique.

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT	5
ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	VIII
1 Lista de abreviaturas utilizadas	1
1 Introducción	2
1.1 Situación actual de la gestión de residuos	2
1.2 El char	6
1.2.1 Antecedentes y proceso de producción.....	6
1.2.2 Porosidad en biochar	9
1.2.3 Estructura química superficial de los pirolizados y su relación con el agua .	12
1.2.4 Aplicaciones	13
1.2.5 Certificados y estandarización	14
1.3 Conceptos	14
1.3.1 Fase.....	15
1.3.2 Tensión superficial de un líquido	15
1.3.3 Efecto de la temperatura en la tensión superficial.....	15
1.4 Descripción del fenómeno de adsorción.....	18
1.4.1 Naturaleza del fenómeno: Fuerzas de adsorción	20
1.4.2 Proceso de fisisorción:.....	20
1.4.3 Proceso de quimisorción:	21

1.4.4	Proceso de adsorción por intercambio	21
1.4.5	Variables de proceso	21
1.4.6	Isotermas de adsorción	22
1.4.7	Adsorción de agua en carbones activados y pirolizados.....	23
2	Antecedentes	23
3	Objetivos	24
4	Materiales y métodos	25
4.1	Biochar ensayado	25
4.2	Ensayos de retención de agua	29
4.2.1	Ensayo inicial.....	30
4.2.2	Ensayo a 20 y 50°C	35
4.3	Tratamiento de datos y obtención de resultados.....	37
4.3.1	Obtención de la masa seca restante al final de experimento	37
4.3.2	Obtención de los valores de humedad relativa	37
4.3.3	Obtención de las curvas de humedad frente al tiempo.....	37
5	Resultados y discusión	38
5.1	Resultados del primer ensayo de adsorción.....	39
5.1.1	Pesajes iniciales Primer ensayo	39
5.1.2	Curvas de masa y humedad en función del tiempo para el primer ensayo..	40
5.2	Resultados del segundo ensayo de adsorción	44
5.2.1	Pesajes iniciales segundo ensayo.....	44
5.2.2	Curvas de masa y humedad en función del tiempo para el segundo ensayo	46
5.3	Resultados del tercer ensayo de adsorción	51

5.3.1	Pesajes iniciales en el tercer ensayo	51
5.3.2	Resultados del ensayo de humedad y masa total seca de cada muestra en el tercer ensayo.....	52
5.3.3	Curvas de masa y humedad en función del tiempo para el tercer ensayo ...	53
5.4	Discusión de resultados.....	57
6	Conclusiones	62
7	Lista de referencias.....	63
8	Anexos	65
8.1	Informe de Statgraphics™ sobre los datos del tercer ensayo	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Cambio en las propiedades de un biochar en función de la temperatura utilizada en su fabricación.	8
Figura 1.2 Comparativa de la estructura del hueso de aceituna antes y después del proceso de pirólisis a 500°C.	12
Figura 1.3 Esquema del proceso de adsorción sobre la superficie interna de un carbón ..	20
Figura 1.4 Isotermas de adsorción	22
Figura 4.1 Esquema del reactor planta piloto	28
Figura 4.2 Diagrama de Van Krevelen para los carbonizados objeto de estudio	29
Figura 4.3 Disposición de las muestras dentro del piso inferior de la estufa en el primer ensayo.....	33
Figura 4.4 Disposición de las muestras dentro del piso superior de la estufa en el primer ensayo.....	33
Figura 4.5 Disposición de las muestras dentro del piso inferior de la estufa en el segundo ensayo.....	36
Figura 4.6 Disposición de las muestras dentro del piso superior de la estufa en el segundo ensayo.....	36
Figura 5.1 Peso de las muestras de hueso de aceituna frente al tiempo en el primer ensayo	40
Figura 5.2 Humedad de las muestras de hueso de aceituna en el primer ensayo	40
Figura 5.3 Peso de las muestras de la cáscara de almendra frente al tiempo en el primer ensayo.....	41
Figura 5.4 Humedad de las muestras de cáscara de almendra en el primer ensayo	41
Figura 5.5 Peso de las muestras del pellet de pino frente al tiempo en el primer ensayo .	42
Figura 5.6 Humedad de las muestras de pellet de pino en el primer ensayo	42

Figura 5.7 Peso de las muestras de poda de olivo frente al tiempo en el primer ensayo ..	43
Figura 5.8 Humedad de las muestras de poda de olivo en el primer ensayo	43
Figura 5.9 Peso de las muestras de hueso de aceituna frente al tiempo en el segundo ensayo	46
Figura 5.10 Humedad de las muestras de hueso de aceituna en el segundo ensayo	46
Figura 5.11 Peso de las muestras de la cáscara de almendra frente al tiempo en el segundo ensayo.....	47
Figura 5.12 Humedad de las muestras de cáscara de almendra en el segundo ensayo	47
Figura 5.13 Peso de las muestras del pellet de pino frente al tiempo en el segundo ensayo	48
Figura 5.14 Humedad de las muestras de pellet de pino en el segundo ensayo	48
Figura 5.15 Peso de las muestras de poda de olivo frente al tiempo en el segundo ensayo	49
Figura 5.16 Humedad de las muestras de poda de olivo en el segundo ensayo.....	49
Figura 5.17 Peso de las muestras de hueso de aceituna frente al tiempo en el tercer ensayo	53
Figura 5.18 Humedad de las muestras de hueso de aceituna en el tercer ensayo	53
Figura 5.19 Peso de las muestras de la cáscara de almendra frente al tiempo en el tercer ensayo.....	54
Figura 5.20 Humedad de las muestras de cáscara de almendra en el tercer ensayo	54
Figura 5.21 Peso de las muestras del pellet de pino frente al tiempo en el tercer ensayo	55
Figura 5.22 Humedad de las muestras de pellet de pino en el tercer ensayo	55
Figura 5.23 Peso de las muestras de poda de olivo frente al tiempo en el tercer ensayo .	56
Figura 5.24 Humedad de las muestras de poda de olivo en el tercer ensayo	56
Figura 5.25 Comparativa de la humedad inicial de cada muestra en cada ensayo.....	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Métodos de gestión de restos vegetales de cosecha y restos de poda	3
Tabla 1.2 Diversos tipos de biomasa residual y energética, generadas por actividades relacionadas con el cultivo de olivo.	4
Tabla 1.3 Análisis inmediato d residuos procedentes del cultivo y aprovechamiento del olivo	5
Tabla 1.4 Valores de PCI para las biomosas residuales mencionadas.	6
Tabla 1.5 Procesos de pirolisis utilizados en la producción de biochar.	7
Tabla 1.6 Diferencia entre la energía consumida en la producción de pirolizados a partir de distintas fuentes.....	9
Tabla 1.7 Agentes para la activación térmica y reacciones asociadas	10
Tabla 1.8 Agentes para la activación química y reacciones asociadas	11
Tabla 1.9 Grupos funcionales en la superficie de los pirolizados relevantes para la adsorción de agua	13
Tabla 1.10 Variación de la presión de vapor con el radio de una gota de agua a 20°C	18
Tabla 1.11 Posibles sistemas de Adsorción	19
Tabla 4.1 Origen del biochar ensayado.	26
Tabla 4.2 Análisis elemental de las biomosas precursoras de los chares ensayados	27
Tabla 4.3 Caracterización de los carbonizados de las biomosas de estudio obtenido a las diferentes temperaturas de pirólisis	28
Tabla 4.4 Caracterización de los Ensayos según su temperatura y tiempo de estancia total	30
Tabla 5.1.- Pesajes Iniciales en el primer ensayo.....	39
Tabla 5.2.- Pesajes Iniciales segundo ensayo	44
Tabla 5.3.- Pesajes Iniciales en el tercer ensayo.....	51

Tabla 5.4 Resultado del ensayo de humedad y masa total seca de cada muestra en el tercer ensayo..... 52

Tabla 5.5 Comparativa de % de humedad retenida media según el tipo de biomasa y la temperatura..... 58

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	16
Ecuación 2	16
Ecuación 3	16
Ecuación 4	17
Ecuación 5	17
Ecuación 6	18

1 Lista de abreviaturas utilizadas

H_{r_i} – Humedad relativa de la muestra en la medida n.

m_{t_i} – Masa total de la muestra en la medida i de una serie de n medidas.

m_{t_s} – Masa seca restante en una determinada muestra al final del experimento.

$\%m_s$ – Porcentaje de masa seca en una muestra al final del experimento.

m_b – Masa de cada bandeja, medida en condiciones ambientales.

HA/HAB/HAC – Char de hueso de aceituna.

CA/CAB/CAC – Char de cáscara de almendra.

PP /PNB/PNC – Char de pellet de pino.

PO /POB/POC – Char de poda de olivo.

γ – Tensión superficial.

V_m – Volumen molar.

1 Introducción

1.1 Situación actual de la gestión de residuos

Como resultado de la aplicación de la Ley 22/2011, de 28 de Julio, de residuos y suelos contaminados, así como de la Directiva Europea A nivel nacional, en España se encuentran vigentes 3 grandes planes y programas de gestión de residuos: el programa Estatal de Prevención de Residuos 2014-2020, el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022 y el Plan Nacional Integral de Residuos de España (PNIR). Estos a su vez se concretan a nivel autonómico en una serie de Planes y programas.

De entre todos ellos, el Plan Nacional Integral de Residuos, trató de definir hasta 2015 las actuaciones en materia de gestión de residuos de distinta índole, incluido agrarios e industriales no peligrosos relevantes por su cuantía. El PEMAR 2016-2022 es su sucesor. Su objetivo final es convertir a España en una sociedad eficiente en el uso de los recursos, que avance hacia una economía circular. Es decir, establecer una economía circular en la que se reincorporen al proceso productivo una y otra vez los materiales que contienen los residuos para la producción de nuevos productos o materias primas.

El avance hacia la economía circular se refleja en el PEMAR a través de la aplicación, en todos los flujos de residuos incluidos, del principio de jerarquía establecido en la normativa comunitaria. Este principio, establece que la prevención debe ser la prioridad principal en relación con la política de residuos, seguida por este orden: por la preparación para la reutilización, el reciclado, otras formas de valorización, incluida la valorización energética, siendo la eliminación de residuos la última opción.

En el ámbito de los residuos agrícolas y forestales, en los cuales se incluyen las materias primas utilizadas en la elaboración del char ensayado, las opciones de valorización son muy diversas y se recogen en la siguiente tabla

Tabla 1.1 Métodos de gestión de restos vegetales de cosecha y restos de poda

Proceso	Observaciones
Reincorporación al suelo	Constituye una portación de materia orgánica para los suelos
Acolchado orgánico	Constituye una aportación de materia orgánica para los suelos, limitando la evaporación y el crecimiento de plantas adventicias
Compostaje	Individual o colectivo junto con otros residuos.
Alimentación animal en fresco o henificado	Práctica tradicional
Alimentación animal con deshidratación industrial	Utiliza maquinaria y energía
Valorización energética	Mediante metanización, fermentación, obtención de carbón vegetal...
Eliminación vía entrega a vertedero	
Abandono	Lleva asociado riesgo de propagación de plagas y enfermedades; además, atrae a insectos y roedores
Quema incontrolada	Emisiones de CO ₂ y otros contaminantes, riesgo de incendio

Fuente: *Varios autores*, Producción y Consumo sostenibles y Residuos Agrarios, 2012.

De entre estos, las actuaciones más comunes son el abandono, la reincorporación al suelo, la alimentación animal o la quema. En cualquier caso, las actividades de valorización deben justificar un buen rendimiento económico si han de ser tenidas en cuenta por encima de otras, en especial las que impliquen reutilización como son el acolchado y la alimentación de ganado.

En el caso particular que ocupa este trabajo, los residuos que dan motivo al estudio proceden de las siguientes fuentes: cáscara de almendras, restos de pino, huesos de aceituna, y restos de poda de olivo.

La industria del aceite de olivo es una fuente potencial de peligro ambiental, ya que genera residuos de diversa índole, desde aguas contaminadas (las procedentes del lavado de la aceituna, los alpechines, el agua procedente del lavado del aceite, las salmueras) a diversos tipos de biomasa, residual o energética. Por ello, ha sido objeto de actuaciones en materia ambiental desde la década de los 80 (prohibición e los vertidos de agua a ríos). De entre estos residuos, los comprendidos dentro del ámbito de este trabajo son el hueso de aceituna y los restos de poda.

Tabla 1.2 Diversos tipos de biomasa residual y energética, generadas por actividades relacionadas con el cultivo de olivo.

Biomasa residual	Biomasa energética
Residuos de actividades agrícolas: Podas de olivar	Biomasa lignocelulósica: hueso de aceituna
Residuos de aprovechamiento e industrias forestales	
Residuos de industrial agrícolas: Orujo, Orujillo, Hueso de aceituna	
RSU y de procesos de residuos biodegradables para la producción de biogás	
Serrín prensado: Pellets de serrín y Pellets de poda de olivo	

Fuente: *Ben Driss Alami, S, 2010*

El análisis elemental de los diversos residuos muestra diferencias entre los diversos residuos, lo que les cualifica para distintos procesos de aprovechamiento.

Tabla 1.3 Análisis inmediato d residuos procedentes del cultivo y aprovechamiento del olivo

	Poda de olivar	Orujo	Orujillo	Hueso
Análisis inmediato (% peso)				
Carbono	14,67	7,31	22,13	21,98
Volátiles	72,83	30,65	72,29	76,40
Cenizas	1,55	6,75	4,58	1,62
Humedad	10,95	55,29	12,69	13,12
Análisis elemental (% peso)				
Carbono	49,52	47,03	50,54	50,79
Hidrogeno	5,9	5,64	5,86	5,95
Nitrógeno	0,39	0,97	0,97	0,48
Azufre	<0,05	0,09	0,07	0,04
Oxigeno	44,19	46,27	42,56	42,74
Poder Calorífico (Kcal/kg seco)				
Superior	4600	4500	4500	4800
Inferior	4300	4250	4300	4500

Fuente: Ben Driss Alami, S, 2010

El hueso de aceituna se utiliza principalmente como combustible debido a su poder calorífico (4200 kcal/Kg) y su humedad, que se encuentra entre el 9 y el 10%. Las investigaciones se centran en Este aprovechamiento puede ser directo, dentro de las mismas plantas, o previa comercialización con clientes locales (otras industrias o calefacciones domésticas). Otros usos del hueso de aceituna están relacionados con la comercialización de sus pirolizado como adsorbentes (previa activación o crudo), productos relacionados con el bienestar o producción de electrodos.

Los residuos de poda de olivo por su parte necesitan un procesado previo a su transporte a fin de incrementar su densidad. Una vez triturados en los acopios se transportan al siguiente proceso. El aprovechamiento posterior puede ser: la generación de electricidad, basada en pequeños sistemas de gasificación acoplados a motogeneradores o motores Stirling para P<1MW; la generación de calor y vapor industrial.

En cuanto al residuo de pino, su aprovechamiento principal es la quema directa en forma de astillas o previa pelletización para la generación de energía térmica.

La cáscara de almendra también es aprovechada con fines energéticos, aunque tiene otros posibles usos como el cultivo hidropónico, la generación de carbones activos o la obtención de plásticos.

En cualquier caso, se trata de residuos cuya aplicación comercial, en uno u otro ámbito, está establecida y que por lo tanto caen dentro de los objetivos del PEMAR. Cualquier avance nuevo que se desarrolle en su aplicación deberá ser competitivo con los aprovechamientos ya establecidos.

Tabla 1.4 Valores de PCI para las biomásas residuales mencionadas.

Material	PCI (kcal/kg)
Pino pelletizado	3940
Astillas de pino	3608
Poda de olivo	2500
Hueso de aceituna	3860
Cáscara de almendra	3808

Fuente: Idae 2014.

1.2 El char

1.2.1 Antecedentes y proceso de producción

El char, dentro del ámbito de este trabajo fin de máster, se define como un material que proviene bien de la gasificación o bien de la destilación térmica anaeróbica de biomasa vegetal. Durante este proceso se generan además otros productos como gases y una mezcla de hidrocarburos líquidos que también son aprovechados para otros fines. El total de productos generados, así como las propiedades del producto final dependen fundamentalmente de la temperatura, rampa de calentamiento y el tiempo de residencia; la materia vegetal sometida a calor en un ambiente anaeróbico se comporta

enriqueciéndose más en carbono cuanto más tiempo transcurre. Así mismo, una mayor temperatura de proceso hará que se logre una destilación más rápida, pero tendrá otras consecuencias sobre la estructura de los poros, las cuales se valorarán más adelante.

Tabla 1.5 Procesos de pirólisis utilizados en la producción de biochar.

Nombre del proceso	Tiempo de residencia	Ratio de calentamiento	Temperatura final (°C)	Producto final
Torrefacción	10-60 min	Muy bajo	280	Biomasa torrefactada
Carbonización	Días/horas	Bajo	>400	Char
Pirólisis rápida	<2s	Muy alto	500	Bio-aceite
Pirólisis Flash	<1s	Alto	>650	Bio- aciete/hidrocarburos, gas
Pirólisis en vacío	2-30 s	Media	400	Hidrocarburos y gas
Ultrarápida	<0,5 s	Muy alto	1000	Hidrocarburos y gas

Fuente: Gómez Marín, N, 2014

Durante estos procesos de producción, la estructura interna de la materia vegetal se fracciona como consecuencia de la rotura de los enlaces menos estables (puentes de metileno entre anillos aromáticos, éter, tioéter...) dando lugar a un gran número de radicales muy reactivos, de los cuales parte se convertirá en compuestos volátiles al estabilizarse con hidrógenos, mientras que otros sufren reacciones de condensación y polimerización (origen del residuo pirolizado). El residuo es rico en carbono y en anillos aromáticos (tanto más cuanto mayor sea el tiempo de permanencia). Los productos gaseosos pueden sufrir más reacciones en función de la temperatura, pero estas no afectarán la estructura del residuo. Los efectos en la materia final, como se ha mencionado, responden tanto a la temperatura como al tiempo de permanencia y al tipo de rampa de calentamiento. La tendencia general es que pierda materia volátil y se concentre carbono en el biochar y materia inorgánica (en forma de cenizas) de manera más acusada cuanto

mayor es la temperatura. El contenido en carbono y cenizas dependerán del origen de la biomasa.

A continuación se exponen unas gráficas en las que se observa la variación de varios parámetros en el char procedente de bosta seca. De izquierda a derecha y de arriba abajo, estos parámetros son: % de masa final (o rendimiento), % de cenizas sobre la masa total, superficie específica en m²/g y Ph.

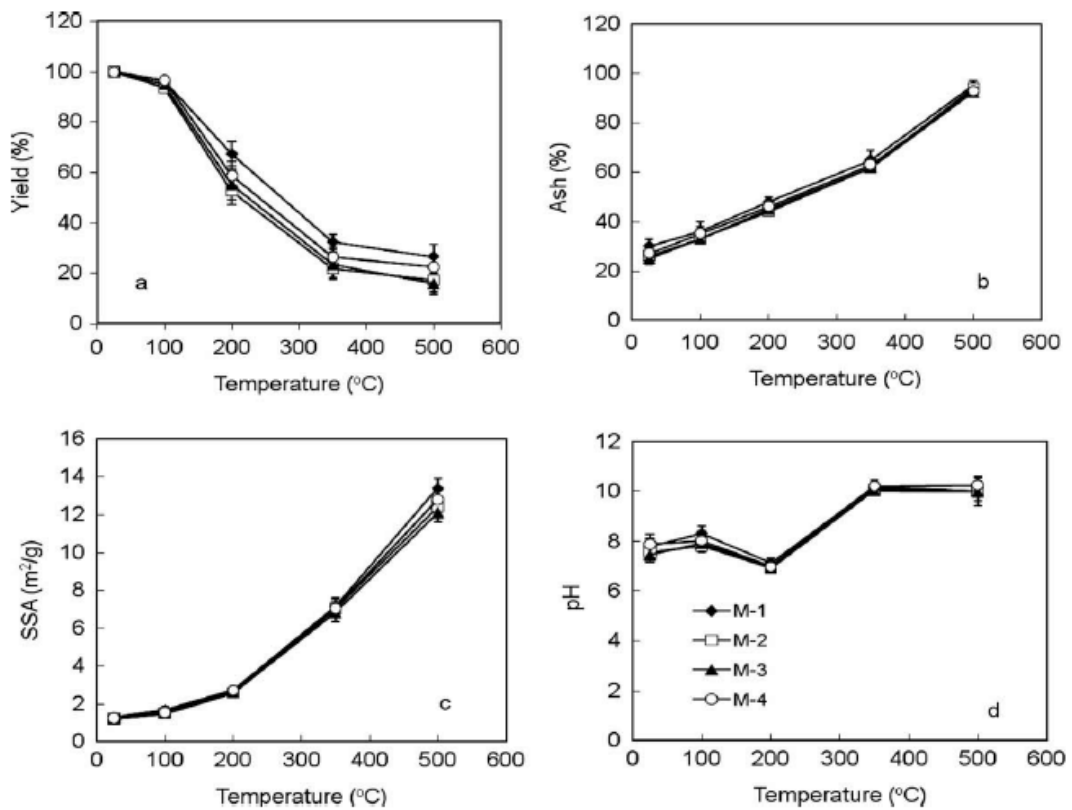


Figura 1.1 Cambio en las propiedades de un biochar en función de la temperatura utilizada en su fabricación.

Fuente: Cao, X. et al, 2010.

De acuerdo con la bibliografía consultada, las formaciones cristalinas que aparecen durante esta etapa se denominan cristales gráfiticos elementales, que se agruparán de forma irregular en forma de planos formados por átomos de carbono asociados con estructura hexagonal. Los huecos que quedan entre dichos planos pueden estar ocupados por alquitranes y por la deposición de los residuos procedentes de su descomposición, razón por la que una activación subsiguiente a la pirólisis mejorará la porosidad de los carbonizados. Una opción alternativa a la activación es el empleo de una corriente de gas

inerte soplada durante el proceso de pirólisis, la cual arrastrará los alquitranes evitando que se produzca la deposición de residuos que ocluyan los poros.

En cuanto a la energía consumida en el proceso, esta varía según la procedencia de la biomasa. Aquellas que procedan de biomasa de madera con respecto a las procedentes de biomasa residual (ambos tipos ensayados en este estudio) necesitan casi el doble de KJ/kg para la producción de Char.

Tabla 1.6 Diferencia entre la energía consumida en la producción de pirolizados a partir de distintas fuentes

Tp (°C)	CAB			HAB			POB			PNB		
	350	450	550	350	450	550	350	450	550	350	450	550
Energía requerida (kJ/kg)	357	718	1142	255	499	880	357	764	1276	581	1160	1741

Fuente: Gomez Marín, N, 2015

Estas variaciones, así como el estudio de las propiedades de la fracción líquida y gaseosa para determinar la distribución energética, son importantes a la hora de determinar la auto sostenibilidad del proceso de producción de biochar (que comportaría utilizar parte de la producción para generar el calor requerido en el proceso).

Determinar las propiedades de un pirolizado es imprescindible si se quiere saber si cumple los requisitos para ser considerado biochar.

1.2.2 Porosidad en biochar

La principal razón de su elevada capacidad de adsorción reside en la elevada superficie específica que ofrece el biochar. Ésta tiene su origen en la forma de asociación de los átomos de carbono, llamada de placas graníticas; las placas se separan entre sí al estar orientadas según distintas direcciones, dando lugar a la existencia de poros (*Pilamonta Mañay, V, 2013*).

La distribución de los poros según su tamaño juega un papel fundamental en las características del char como adsorbente. Los macroporos (>50 nm) y mesoporos (entre 2 y 50 nm) se asocian a los procesos de retención de moléculas de gran tamaño y a la movilidad dentro del sólido, mientras que los microporos (<2 nm) contribuyen a aumentar

la superficie y por tanto la capacidad de retención. Cada tipo de poro a su vez es más adecuado para la retención de moléculas debido a su tamaño; en la retención del agua, los poros más relevantes son los pertenecientes al rango bajo de mesoporos. Como se expondrá más adelante, la presencia de mesoporos no es por sí misma un factor suficiente para que un char sea capaz de adsorber agua.

La distribución de los poros está relacionada con el proceso de fabricación del carbón y también con los procesos posteriores de activación a los que se le someta.

1.2.2.1 Procesos de activación térmica de carbones

Este proceso consiste en tratar la materia prima en presencia de gases como dióxido de carbono, oxígeno, vapor de agua, a elevada temperatura, haciendo que el carbono de la estructura del residuo reaccione con el agente oxidante, formando óxidos de carbono en lo que constituye una gasificación parcial del producto. Esta gasificación ayuda a desarrollar una porosidad en el interior de las partículas.

Tabla 1.7 Agentes para la activación térmica y reacciones asociadas

Agente	Reacciones	Tipo de reacción	Inconvenientes
Oxígeno	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $2C + O_2 \rightarrow 2CO$	Exotérmica	Reacción difícil de controlar. Ocurre en superficie y no desarrolla bien la estructura
Vapor de agua	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	Endotérmica	Se forman compuestos inhibidores en los centros activos de la estructura carbonosa
Dióxido de carbono	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Endotérmica	

1.2.2.2 Activación química

La activación química se desarrolla en una sola etapa, en la que se calienta el pirolizado en una atmósfera inerte en presencia del agente activaste. Dependiendo del agente se obtienen unos rendimientos diferentes, así como inconvenientes asociados a su uso.

Tabla 1.8 Agentes para la activación química y reacciones asociadas

Agente	Fórmula	Observaciones
Cloruro de Zinc	$ZnCl_2$	Riesgo medioambiental asociado (compuestos clorados). Utilizado hasta 1970 y en la actualidad por China. Adecuado para la producción de carbón activado a partir de madera. Favorece la eliminación de compuestos inorgánicos de la materia prima por disolución.
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Actúa como catalizador ácido favoreciendo la aromatización de los biopolímeros (celulosa, lignina y hemicelulosa) y la aparición de un estructura expandida al retirar el ácido. Favorece la eliminación de compuestos inorgánicos de la materia prima por disolución.
Hidróxido de Potasio	KOH	Utilizado en precursores con alto contenido en carbono y bajo contenido en cenizas: carbones de alto rango y coque de petróleo.

1.2.2.3 Diferencias según su génesis

Las características de los pirolizados varían según la materia prima, la temperatura de proceso y el tiempo de permanencia en reactor.

La diferencia en la porosidad entre los carbones activos se debe por un lado a la materia prima empleada y por otro al proceso de producción; dentro del proceso de producción puede incluirse el proceso pirólisis y la activación posterior como determinantes en las características finales del producto.

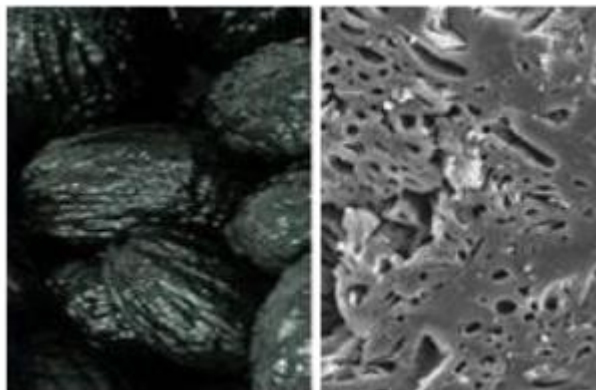


Figura 1.2 Comparativa de la estructura del hueso de aceituna antes y después del proceso de pirólisis a 500°C.

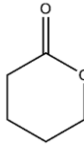
Fuente: *Ben Driss Alami, S*, Aprovechamiento del hueso de aceituna, biosorción de iones metálicos (2010)

Se han realizado estudios que comparan el char obtenido a partir de gasificación con el que se obtiene por la combinación de ambos procesos procedentes de diversas materias vegetales.

1.2.3 Estructura química superficial de los pirolizados y su relación con el agua

Dentro de la superficie de un carbón activado es posible encontrar diversos tipos de grupos funcionales. La mayor presencia de unos frente a otros es la que condiciona la afinidad del material por las sustancias polares.

Tabla 1.9 Grupos funcionales en la superficie de los pirolizados relevantes para la adsorción de agua

Nombre del grupo presente	Esquema del grupo
Carboxilos	R-COOH
Hidroxilo	R-OH
Carbonilo	C=O
Cíclicos con O: lactona, quinona y pirona...	

La tendencia hidrófoba de los pirolizados puede ser contrarrestada mediante la alteración de la composición superficial del char a través de procesos de oxidación, mediante la acción de agentes oxidantes (ver activación térmica).

De entre todos los grupos, los oxigenados son los que dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua (fuerzas de enlace de hidrógeno entre moléculas de O e H) que a su vez contribuyen a la adsorción de otras moléculas de agua.

La relación entre oxígeno/carbono orgánico e hidrógeno/carbono orgánico son dos indicadores que se limitan como requisito para un biochar, pero que además son indicativos de la estabilidad de la estructura para el primero y del grado de transformación termoquímica para el último.

1.2.4 Aplicaciones

El aprovechamiento de esta materia sólida como fuente de energía doméstica se da desde antiguo en China y Europa; también se ha asociado su uso con la producción de Hierro desde el imperio romano y más tarde de acero, procesos en los que la porosidad, alto contenido en carbono y calor de combustión lo hacen ideal como fuente de carbono y combustible. También se empleó tradicionalmente como combustible industrial y material de dibujo. Hoy en día el biochar tiene otras aplicaciones, como la elaboración de filtros de purificación de aire, filtros de agua, complementos dietéticos digestivos o servir como

fuentes de carbono. Su aprovechamiento industrial como combustible sin embargo se ha abandonado en gran parte del mundo debido a los procesos de deforestación que lleva asociados.

Para su uso como filtro o como adsorbente en operaciones de purificación, el char se suele someter a procesos de activación con el fin de incrementar su superficie específica. A grandes rasgos, la activación es un proceso de naturaleza física o química, que modifica la distribución de los poros del sólido. La activación física se realiza controlando, mediante la temperatura de pirólisis, los gases emitidos y con ello el tamaño de los poros generados.

Dentro de su uso como sumidero de carbono, resulta interesante dentro de la política de la economía circular, el desarrollo de un ciclo en el que los restos de los cultivos se empleen para producir biochar que a su vez ayude a la remediación y fijación de suelos que serán utilizados para la siguiente generación del cultivo.

1.2.5 Certificados y estandarización

Por todo lo expuesto anteriormente, queda claro que los pirolizados varían enormemente en cuanto a su composición como a sus propiedades. En un esfuerzo por marcar unos estándares de producción, así como para ofrecer un marco común para el desarrollo de tecnologías, procesos de producción y, en definitiva, un marco que permita la comercialización del biochar, se ha creado un certificado europeo para el biochar. EBC por sus siglas en inglés, marca unas exigencias mínimas a cumplir por los pirolizados para poder ser considerados biochar. Para ello elige un formato parecido al de los boletines oficiales del estado, en el que se marcan unos límites máximos y mínimos de distintos parámetros definitorios de un pirolizado a los que se debe atener un sólido de pirólisis.

1.3 Conceptos

A continuación se exponen una relación de conceptos teóricos necesarios para el análisis del fenómeno, el diseño del experimento y la elaboración de las conclusiones.

1.3.1 Fase

Es una región tridimensional del espacio con propiedades intensivas constantes (P, T, h). Entre dos fases existe una zona de transición en la cual los valores de dichas propiedades varían y que se denomina interfase. Dependiendo de la naturaleza de las fases, por ejemplo si se trata de un sólido poroso o un líquido distribuido a lo largo de una superficie, la fase tendrá mayor o menor influencia sobre el sistema.

1.3.2 Tensión superficial de un líquido

Es la constante de proporcionalidad que relaciona el trabajo necesario para llevar una molécula desde el interior de un líquido hasta su superficie con el incremento de área de la interfase que implica dicho traslado. Su valor depende de naturaleza de las fases puestas en contacto, de la presión, de la temperatura (inversamente proporcional), de la naturaleza de las interacciones intermoleculares dentro de la fase líquida (mayor valor de éstas, mayor resistencia al traslado de una molécula hasta la superficie). La determinación de su valor se suele realizar frente al aire o un gas noble, a baja presión y temperatura, dado que se considera que la interacción entre las moléculas del gas y del líquido son en general despreciables. Sus unidades son de fuerza por unidad de longitud (N/m) o de energía por unidad de superficie (J/m²). Como fuerza, la tensión superficial siempre está actuando para reducir el área superficial de la interfase, y lo hace en la dirección en la que dicha disminución sea mayor; este comportamiento provoca así mismo la aparición de interfaces curvas (responsables de diferencias de presión entre la fase líquida y la gaseosa y los fenómenos de capilaridad).

Por otra parte, confirmando lo anterior, la energía libre de Gibbs aumenta al aumentar la superficie de la interfase, con lo que la tendencia natural será hacia la contracción de la misma.

1.3.3 Efecto de la temperatura en la tensión superficial

Un aumento de la temperatura implica del mismo modo el incremento energía cinética de las partículas, lo que les permite vencer las fuerzas de atracción con mayor facilidad y por tanto disminuye la dificultad de estas para desplazarse hasta la interface. Esto implica que la tensión superficial disminuye con la temperatura (en el caso de interfase líquido vapor

puede llegar a reducirse a 0 en condiciones supercríticas). La Bibliografía consultada [11], [12], [13], señala las ecuaciones de Eötvös y de Van der Waals como adecuadas para ajustar el valor de la tensión superficial en función del paso de una temperatura T a una temperatura Tc.

Ecuación de Eötvös, en función del volumen molar y de una constante experimental k:

Ecuación 1

$$\gamma = \gamma_0 \frac{k}{V_m^{\frac{2}{3}}} (T_c - T)$$

Ecuación de Van der Waals, en función de una constante experimental n:

Ecuación 2

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$$

1.3.3.1 Influencia de la curvatura en el potencial químico y el equilibrio entre fases

Definido por Williard Gibbs, el potencial químico en una sustancia pura, dentro del contexto de este trabajo fin de master, es la energía libre molar definida como el cociente entre la energía libre de Gibbs y el número de moles de la sustancia [11]. Si se tratara de una sustancia compuesta, formando una fase homogénea, se definiría para cada componente de acuerdo con el número de moles relativo que represente éste sobre el total, es decir, una energía libre molar parcial.

Ecuación 3

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$$

Esta expresión varía según el comportamiento de las variables de estado. En el caso de que se produzca un hipotético cambio de presión a temperatura constante en un sistema cerrado, la variación del potencial químico será igual al volumen molar (Vm). En todo caso, cuanto mayor sea el valor del potencial químico de una sustancia, mayor será la tendencia de ésta a escapar de la fase que la contiene.

En un sistema en equilibrio, por ejemplo un sistema formado por un recipiente en el que se haya hecho el vacío y en el que solo existan un líquido y su vapor (considerado gas ideal),

el potencial químico de ambas fases es, en un estado de reposo, el mismo. Un cambio cualquiera en el sistema realizado sobre una de las fases, por ejemplo un incremento en la presión, causaría el incremento del potencial químico de ésta frente a la otra, resultando en la evaporación de líquido hasta igualar el potencial químico, lo que a su vez incrementaría también la presión de vapor al incrementarse las moléculas gaseosas presentes; existiría una sobrepresión que afectaría al líquido. Es decir, a un incremento de la presión del líquido, le sigue un incremento del potencial químico que resulta en la evaporación de parte del mismo, lo que a su vez incrementa la presión de vapor a la que está sometida la cantidad resultante, dificultando aún más su evaporación [12].

La relación entre presiones en un sistema de las características anteriormente mencionadas, que pasa de una presión P a una presión P^* queda definida por la siguiente ecuación:

Ecuación 4

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{V_m^L}{RT} [(p - p^*) + \Delta p]$$

Las superficies curvas, tal como se ha señalado, son la geometría adoptada por una fase líquida en contacto con una fase gaseosa en equilibrio. La curvatura de la superficie y la propia tensión superficial, son responsables de la existencia de un desfase de presión entre el exterior y el interior de un sistema bifásico líquido/vapor en equilibrio que será más acusado cuanto menor sea el radio de la gota o burbuja. La ecuación de Young-Laplace para superficies curvas, referida a continuación, define este fenómeno.

Ecuación 5

$$P_{interior} - P_{exterior} = \gamma * \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

Por lo tanto, en el caso de un volumen líquido cuya interfase sea una superficie curva, no es necesario que exista un incremento de presión introducido por un agente externo ya que la propia geometría propicia dicha diferencia (ecuación de Young-Laplace). En el caso de una gota, la expresión anterior se transformaría en:

Ecuación 6

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{V_m^L}{RT} \left[(p - p^*) + \frac{2\gamma}{r} \right]$$

Sobre ésta es posible realizar una simplificación adicional si se tiene en cuenta que, normalmente, los vapores de $p-p^*$ son despreciables en comparación con la relación entre tensión superficial y radio de curvatura; de esta simplificación, unida a la transformación en forma exponencial de la ecuación, se obtiene la ecuación de Kelvin para gotas.

Así, la diferencia de presiones interior y exterior en la interfase debida a la curvatura introduce una variación en la presión de vapor, lo que unido a un radio de la gota lo bastante pequeño, resulta en un aumento considerable de la presión de vapor.

A continuación se presenta una tabla en la que se aprecia el efecto teórico de esta variación en función del radio calculado a partir de las expresiones anteriores.

Tabla 1.10 Variación de la presión de vapor con el radio de una gota de agua a 20°C

Radio de la gota esférica (nm)	Relación de presión con una superficie plana a 20°C
1000	1,001
100	1,011
1	2,92
0,5	8,48

1.4 Descripción del fenómeno de adsorción

La bibliografía consultada [10], [11], [12] señala que un proceso de adsorción consiste en el intercambio de masa que se da entre dos fases dentro de un sistema, de forma que la primera, llamada adsorbente, se enriquece en moléculas de la segunda, adsorbato, quedando dicha masa retenida en la superficie del adsorbente. En el contexto del sistema adsorción, la fase que tiene posibilidad de ser adsorbida se denomina absorbible.

Como consecuencia del proceso de adsorción, la presión del sistema experimenta una disminución, mientras que el peso del adsorbente aumenta, continuando la variación hasta que se alcance el equilibrio al igualarse las velocidades de adsorción y desorción. El resultado del proceso, entendido éste como la cantidad adsorbida, se evaluará comparando la disolución inicial y la residual en el momento de equilibrio.

Según los estados de agregación de las fases implicadas en el proceso de adsorción, se dan cuatro posibles sistemas de adsorción [10]:

Tabla 1.11 Posibles sistemas de Adsorción

Adsorbente	Fase Adsorbible
Líquido	Gas
Sólido	Gas
Sólido	Líquido
Líquido	Líquido

Durante el proceso de adsorción sólido-líquido, el adsorbato de pasar por una serie de etapas hasta acabar retenido en la superficie. Estas etapas varían en función de si tratamos con una sustancia pura o por el contrario se busca extraer el componente de una disolución, como en los casos de los filtros de metales pesados para aguas residuales. En todo caso, se podrá identificar una fase de macrotransporte (movimiento del material a través de los macroporos), microtransporte y adsorción (adhesión física del material a la superficie del carbón). El comportamiento de la sustancia durante estas fases se puede evaluar mediante diversas modelizaciones que cambian en función de las condiciones del proceso.

En el caso de ser una sustancia pura, el adsorbato en contacto con la superficie del sólido difundirá hacia el interior de éste a través de macroporos, mesoporos y microporos, avanzando hasta donde su volumen molecular le permita. Una vez en la superficie interna, será adsorbido en la superficie del adsorbente mediante uno de los mecanismos descritos a continuación [9].

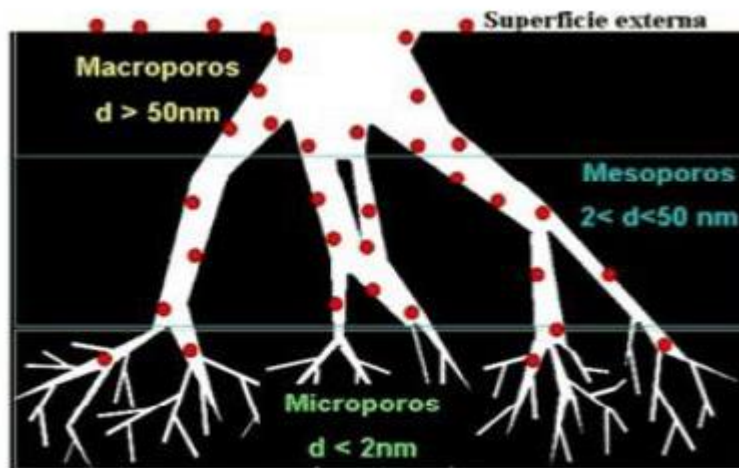


Figura 1.3 Esquema del proceso de adsorción sobre la superficie interna de un carbón

Fuente: Pilamonta Mañay, V, 2013

1.4.1 Naturaleza del fenómeno: Fuerzas de adsorción

Como compuesto en estado sólido o líquido, las moléculas internas del adsorbente se encuentran en equilibrio al estar sujetas a fuerzas ejercidas en todas direcciones, no así las superficiales. Éstas pueden alcanzar el equilibrio si la superficie del adsorbente es abordada por otras moléculas líquidas o gaseosas. El fenómeno de adsorción por tanto, tiene su origen en el desequilibrio de fuerzas superficiales que se da en el adsorbente y se puede clasificar en función del tipo de interacción que se genere entre las moléculas superficiales de adsorbente y las de adsorbato para darle respuesta

En el caso de que se trate de una interacción física, se observa un proceso de fisorción y, si las fuerzas aparecen como consecuencia de una interacción química entre adsorbente y adsorbato, el proceso recibe el nombre de quimisorción; ambos procesos pueden actuar al mismo tiempo. Por otra parte, el fenómeno también puede tener su origen en las fuerzas de atracción entre iones de signo contrario. . [9], [10]

1.4.2 Proceso de fisorción:

Este proceso está gobernado por fuerzas débiles, de la misma naturaleza que las responsables de la tensión superficial y los fenómenos de condensación de los líquidos, las cuales reciben el nombre de fuerzas de Van Der Waals. Así mismo, transcurre a calores de fisorción con el mismo orden de formación que los de licuefacción del adsorbato.

Al tener su origen en interacciones débiles y no existir alteración de la estructura química, el proceso de fisorción puede ser revertido con facilidad mediante una actuación sobre los parámetros de control del proceso, que son: la presión, la concentración y la temperatura. Así, una disminución de la presión o la concentración o un aumento de temperatura pueden resultar en la desorción de las moléculas. [10]

1.4.3 Proceso de quimisorción:

Éste proceso se caracteriza por la aparición de uniones de tipo químico entre ambos compuestos, siendo requisito del proceso que adsorbente y adsorbato puedan formar uniones químicas. Al tener calores de adsorción iguales a los calores de formación de los compuestos químicos que se forman, estas fuerzas son más intensas y el proceso se considera por lo general irreversible. Las moléculas retenidas se disponen en monocapas alrededor del adsorbente. [10]

1.4.4 Proceso de adsorción por intercambio

Otro posible origen de las fuerzas de adsorción se encuentra en la atracción electrostática de iones de una sustancia por parte de los iones lábiles de signo contrario presentes en la superficie del adsorbente. La fuerza de adsorción en este caso viene determinada por el radio hidratado de cada uno de los iones, quedando retenido el de menor radio hidratado; la fuerza de atracción iónica también se ve afectada por la carga del ion y por lo tanto los iones de elevada valencia son atraídos con más fuerza por el adsorbente. [9]

1.4.5 Variables de proceso

Las variables del proceso de adsorción son aquellas propiedades del sistema sobre las que se puede actuar para controlar la velocidad a la que transcurre [10]. Estas son:

- Masa de la muestra de adsorbente.
- Concentración del adsorbato.
- Estado de agregación de las fases.
- Temperatura.
- Presión de vapor.

1.4.6 Isotermas de adsorción

La relación entre la presión relativa, a temperatura constante, y la cantidad de adsorbato, expresada en masa, volumen o moles, retenido en el adsorbente se expresa a través de las isotermas de adsorción.

Propuestas por Langmuir (tipo I), Brunauer, Deming, Deming y Teller (tipos II y III), las isotermas de adsorción se agrupan en 5 clases, y una sexta de naturaleza escalonada e importancia teórica, caracterizadas por la forma de la gráfica resultante.[9][10][11][12]

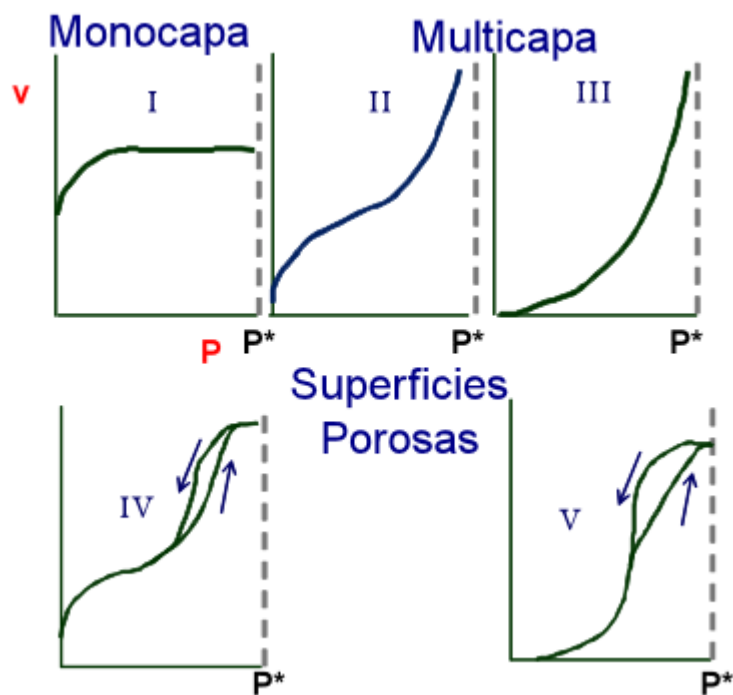


Figura 1.4 Isotermas de adsorción

Fuente: *Apuntes de Física y Química III de la Universidad de Valencia*, 2010

De entre todas ellas, la más adecuada para describir la adsorción de agua sobre carbones pirolizados serían la tipo IV y V, [9] ya que en las hipótesis consideradas para su trazado se tiene en cuenta:

- Que la adsorción se lleva a cabo en multicapas, primero sobre centros de adsorción en la propia superficie del sólido y más adelante sobre las propias

moléculas adsorbidas. En el caso del agua, este fenómeno corresponde con el enlace por puente de hidrógeno descrito.

- Que existe una diferencia entre la isoterma de adsorción y la de desorción, reflejada en la histéresis de la gráfica, que se asocia a la diferencia de diámetro entre las distintas secciones de un capilar (sistema de interconexión de poros).

1.4.7 Adsorción de agua en carbones activados y pirolizados

La adsorción en el carbón se debe a un desequilibrio de fuerzas que se genera en toda superficie formada por átomos de carbono; el origen del desequilibrio se encuentra en la tendencia de los átomos de carbón a distribuir sus enlaces de manera uniforme en el espacio, lo que al resultar imposible para los átomos de la superficie, motiva la aparición de fuerzas de Van der Waals entre ellos y las moléculas de fluido adyacente [9](*Pilamonta Mañay, V, 2013*). Los carbones retienen con mayor facilidad moléculas apolares de gran volumen molecular. El agua, a nivel molecular, presenta un dipolo al no coincidir sus centros de cargas negativas y positivas, y es por tanto una sustancia polar [1](*Alario y Franco, M, 2006*) y por tanto la capacidad de adsorción de agua en un pirolizado estará más relacionada con la presencia de grupos oxigenados que actúen como centros primarios de adsorción. Su presencia puede favorecerse mediante el uso de agentes oxidantes que ayuden a concentrarlos en superficie [9]. De manera cualitativa esta propiedad se conoce como mojabilidad del carbón.

2 Antecedentes

Existe abundante bibliografía, avalada por el éxito comercial de productos comercializados para el siguiente fin, que señala la capacidad de los pirolizados para ser utilizados como adsorbentes, principalmente en procesos de bioremediación. Si bien es verdad, los pirolizados son sustancias apolares que adsorben moléculas apolares de elevado volumen molecular (hidrocarburos, fenoles...) y que otras, entre las que está el agua, no son retenidas a temperatura ambiente, es cierto que bajo ciertas condiciones superficiales pueden retener un grado de humedad suficiente para su uso como desecante o en una trampa de humedad (siempre que la distribución de poros sea adecuada). Esta capacidad

de retención se relaciona con el porcentaje de oxígeno en la superficie del carbón, en particular con aquel que se encuentra formando parte de los radicales descritos en el apartado 1.2.3, y se puede mejorar con procesos físicos o químicos que aumenten la porosidad del pirolizado (como soplado de CO₂). Sin embargo, estos procesos suponen un coste adicional por lo que resulta interesante valorar las características de un producto en caso de que satisfaga las exigencias planteadas sin necesidad de una transformación ulterior.

En este mismo ámbito, cabe señalar que el material de estudio cumple con las exigencias del certificado europeo de biochar, con lo que descubrir aplicaciones sin alterar un proceso de producción ya establecido sería de gran interés.

Por otro lado, la aplicación como trampa de humedad en zonas desérticas exige que el material responsable de la retención de la humedad sea capaz de perder humedad o al menos de perderla lo más lento posible durante las horas de máximo calor, información que se buscará en las curvas de humedad frente al tiempo.

Como filtro o desecante, el material deberá mostrar una tendencia a adsorber agua a una temperatura e, idealmente, una tendencia a desorberla a temperaturas no demasiado elevadas (de forma que la regeneración de los filtros sea lo menos costosa y rápida posible)

3 Objetivos

El objetivo del presente trabajo es analizar las diferentes capacidades adsorción y retención de agua de cuatro tipos distintos de pirolizado a diferente temperatura mediante la realización de tres ensayos que se basan en la normativa DIN ISO 14238-2011. Dicha información puede servir como referencia a la hora de determinar su idoneidad como trampa de humedad en zonas desérticas o con variaciones estacionales acusadas. En este ámbito, se considerará como más idóneo aquel material que sea capaz de retener una mayor cantidad de humedad y que la pierda lo más despacio posible. Puesto que a lo largo del día se dan diferentes temperaturas, se establecen tres rangos en los que se ensayarán los materiales disponibles para llegar a una conclusión. Para llevar a cabo este análisis se establecen los siguientes objetivos

1. Realizar el experimento siguiendo la metodología de la normativa DIN para tres temperaturas diferentes.
2. Con los datos obtenidos, determinar la humedad en un analizador para, a partir de estos datos, determinar el contenido de humedad en las muestras para cada medida realizada
3. Representar los gráficos de humedad frente al tiempo para cada temperatura y biochar para su análisis cualitativo.
4. Concluir que material es el más adecuado de acuerdo al análisis cualitativo de la evolución de estas propiedades con respecto al tiempo e las gráficas resultantes.

4 Materiales y métodos

4.1 Biochar ensayado

Los biochares ensayados fueron: Hueso de aceituna (HA), Pellet de Pino (PP), Cáscara de Almendra (CA) y Poda de Olivo (PO). La procedencia de cada uno de ellos queda recogida en la tabla que sigue, en la que se indica además el tipo de reactor de pirólisis y el tiempo de permanencia invertido en su producción:

Tabla 4.1 Origen del biochar ensayado.

Código del pirolizado	Origen de la biomasa	Reactor utilizado	Temperatura (°C)/Tiempo de permanencia	Largo de entrada (mm)	Grosor de entrada (mm)
HA	Biotherm agroforestal SL (Córdoba, España)	Planta piloto	450°C/15'	3-7	1-3
PP	Amatex S.A. (Soria, España)	Planta piloto	450°C/15'	15-40	0.63
CA	Biotherm agroforestal SL (Córdoba, España)	Planta piloto	450°C/15'	32-40	1-3
PO	Biotherm agroforestal SL (Córdoba, España)	Planta piloto	450°C/15'	30-70	2-20

Fuente: Gómez Marín, N, 2015

Para la caracterización de cada material y ensayos en termobalanza previa a su pirólisis, se realizó el muestreo de acuerdo a la norma UNE-CEN/TS 1480. El secado previo a la alimentación se realizó al aire en invernadero hasta que su humedad fue menor al 10%. El tamaño de partícula de las biomásas al entrar en la planta piloto fue el mismo con el que se recibieran (Gómez Marín, N, 2015).

Tabla 4.2 Análisis elemental de las biomásas precursoras de los chares ensayados

Biomasa	CAB	HAB	POB	PNB
Análisis inmediato (%)				
Humedad	7.63 ± 0.02	7.91 ± 0.25	8.09 ± 0.06	6.77 ± 0.05
Volátiles ^a	82.14 ± 0.07	78.36 ± 0.26	79.67 ± 0.13	83.83 ± 0.03
Cenizas ^a	0.55 ± 0.1	1.40 ± 0.04	3.73 ± 0.07	0.56 ± 0.03
Carbono fijo ^{a,c}	17.31	20.24	16.60	15.61
Análisis elemental (%)				
Carbono ^b	49.27	49.79	50.91	50.18
Hidrógeno ^b	6.06	6.07	6.03	6.08
Nitrógeno ^b	0.12	0.10	0.60	0.20
Azufre ^b	0.05	0.06	0.07	0.05
Oxígeno ^{b,c}	44.49	43.98	42.39	43.48
H/C _{cratín molar}	1.47	1.45	1.40	1.44
O/C _{cratín molar}	0.68	0.66	0.65	0.65
PCI (MJ/Kg)	17.92	17.94	17.55	20.96

^a Base seca^b Base seca y libre de cenizas^c Calculado por diferencia

Fuente: Gómez Marín. N, 2015

El reactor empleado en la producción del biochar es un reactor horizontal tubular de dimensiones 1.4 m de longitud y 0.29 m de diámetro interno por el que circula un tornillo sin fin que permite el movimiento del material por el interior de la cámara, con capacidad para proceso continuo de entre 10 y 15 kg/h de alimentación. La alimentación del mismo es semicontinua. En cuanto a la calefacción de la cámara, esta se realiza mediante tres resistencias eléctricas y se controla mediante termopares en las paredes y el interior, asegurando la continua monitorización de la temperatura en su interior (Gómez Marín. N, 2015).

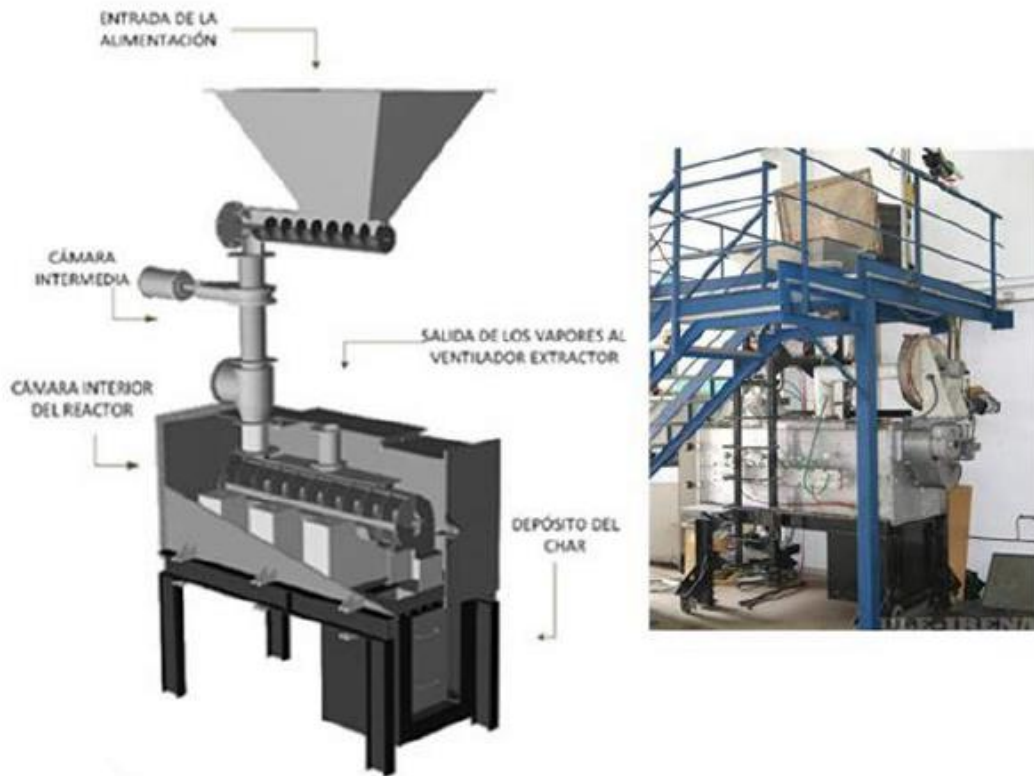


Figura 4.1 Esquema del reactor planta piloto

Fuente: Gómez Marín, N, 2015

El producto sólido de pirólisis resultante del proceso llevado a cabo en este reactor tiene las siguientes características:

Tabla 4.3 Caracterización de los carbonizados de las biomazas de estudio obtenido a las diferentes temperaturas de pirólisis

Tp (°C)	CAB		HAB			POB			PNB			
	350	450	550	350	450	550	350	450	550	350	450	550
Análisis inmediato (%)												
Humedad	3.70	3.97	3.86	3.20	2.85	3.34	4.21	3.94	3.70	3.88	3.58	4.27
Volátiles ^a	31.85	14.42	8.86	17.08	11.71	6.44	29.75	19.16	13.68	30.16	19.13	13.17
Cenizas ^a	2.21	2.19	3.12	1.55	1.64	1.91	8.22	8.90	7.71	1.36	1.70	2.48
Carbono fijo ^{a,c}	65.95	83.39	88.02	81.37	86.65	91.65	62.03	71.94	78.62	68.48	79.17	84.35
Análisis elemental (%)												
Carbono ^b	76.41	86.60	90.39	84.30	87.93	90.83	73.85	82.90	86.29	79.46	85.16	88.41
Hidrógeno ^b	3.91	2.84	2.05	3.11	2.55	1.64	4.02	2.67	2.28	3.63	2.78	2.52
Nitrógeno ^b	0.29	0.38	0.42	0.31	0.35	0.37	1.14	1.21	1.04	0.34	0.37	0.43
Azufre ^b	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.08
Oxígeno ^{b,c}	19.34	10.12	7.09	12.22	9.12	7.11	20.93	13.16	10.33	16.15	11.64	8.56
PCI (MJ/kg)	27.69	30.01	31.74	30.62	31.85	32.09	24.83	27.16	28.75	30.34	30.64	31.16

^a Base seca
^b Base seca y libre de cenizas
^c Calculado por diferencia

Fuente: Gómez Marín, N (2015)

Se adjunta además el diagrama de Van Krevelen, en el que se relaciona la cantidad de Carbono orgánico con el oxígeno en los distintos pirolizados. Se han resaltado los que han sido objeto de estudio de este tfm.

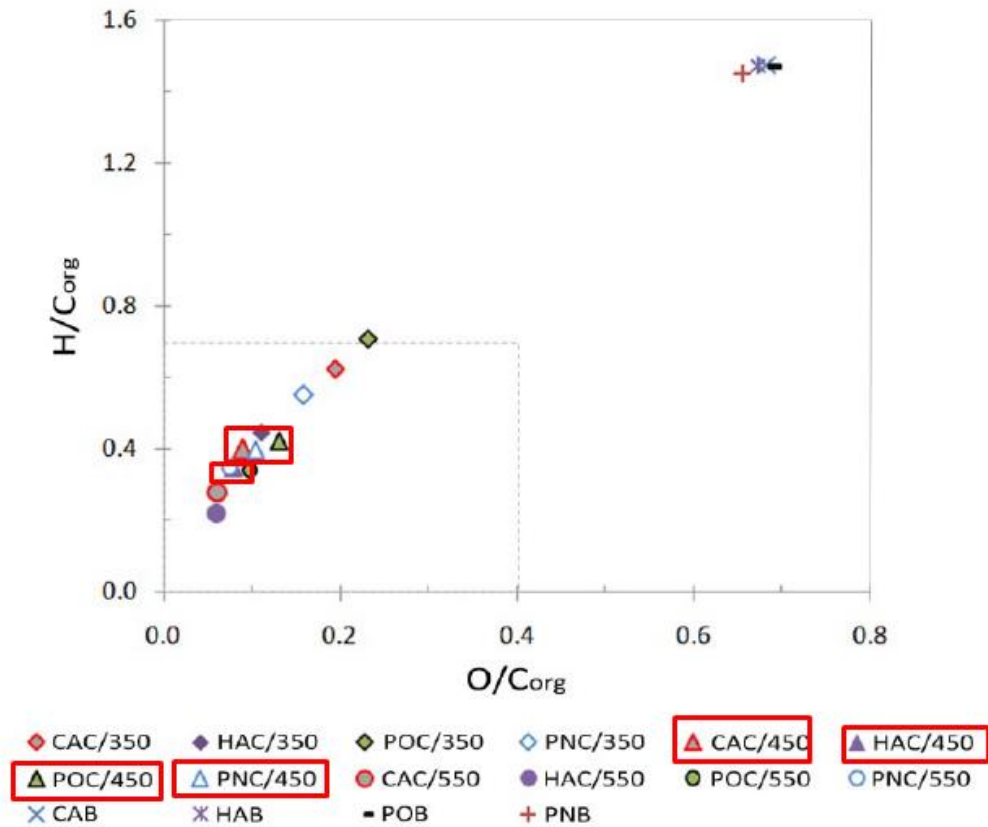


Figura 4.2 Diagrama de Van Krevelen para los carbonizados objeto de estudio

Fuente: Gomez Marín, N. 2015

4.2 Ensayos de retención de agua

Se han realizado tres ensayos de adsorción con el material de trabajo, siguiendo todos ellos la metodología que se describirá a continuación. La diferencia entre ensayos es la temperatura a la que se han colocado las muestras dentro de la estufa y, por consiguiente, el tiempo total de estancia de las muestras dentro de la misma, tal y como se puede apreciar en la siguiente tabla:

Tabla 4.4 Caracterización de los Ensayos según su temperatura y tiempo de estancia total

Ensayo	Temperatura (°C)	Tiempo de estancia (h)
Primero	40	48
Segundo	50	24
Tercero	20	120

4.2.1 Ensayo inicial

El objeto del ensayo inicial, basado parcialmente en el anexo a la norma DIN ISO 14238-2011, busca determinar, por un lado, la idoneidad de la metodología para ensayos posteriores y por otro, decidir cuál de los pirolizados es el más prometedor en cuanto a capacidad de adsorción; a partir de esta información, se decidieron los siguientes pasos a tomar.

Siguiendo la normativa, se decidió que el tamaño de las muestras a ensayar fuera de 50 g en húmedo para asegurarse de la presencia de fenómenos de pérdida y retención de humedad que no puedan estar presentes con una menor cantidad de material. Así mismo, el tamaño de las partículas de la muestra debía estar entre 2 y 8 mm y su humedad inicial ser la del laboratorio.

Como se ha mencionado anteriormente, los ensayos se realizaron sobre los cuatro tipos de Char ya descritos y que requirieron distinto grado de preparación previa como se detalla a continuación.

4.2.1.1 Preparación de la muestra de pirolizado de restos de podas de olivo

La preparación de esta muestra requirió en primer lugar la selección manual de las fracciones pirolizadas, que se encontraban mezcladas con gran cantidad de restos de podas cuya pirolización no había sido completa, así como de hojas y fragmentos de ramas sin pirolizar. Para ello se buscaron trozos grandes (de unos 10 mm en la dirección en la que exhibían mayor longitud) totalmente pirolizados que se machacaron en el mortero de cuarzo sin llegar a reducirlos a polvo. Los fragmentos resultantes se cribaron con una luz

de malla superior de 8mm y una inferior de 2mm, descartándose el pasante retenido en el ciego. La fracción retenida en el paño de 2 mm se introducía a continuación en una bolsa de plástico previamente tarada para su posterior pesaje.

En total se pesaron 114,06g de pirolizado que se etiquetaron y reservaron hasta completar pesajes análogos del resto de muestras.

4.2.1.2 Preparación de la muestra de pirolizado de aceituna

El pirolizado de aceituna ofreció de entre los cuatro materiales, las mejores condiciones de trabajo en cuanto a la homogeneidad del mismo y su tamaño, que ya se encontraba entre 8 y 2mm. Como en el caso anterior, se utilizaron los paños de 8 y 2mm para obtener el total de la muestra, que se introdujo en la bolsa de plástico previamente tarada para el posterior pesaje del conjunto.

4.2.1.3 Preparación de la muestra de pellets de pirolizado de pino

Los pellets de pirolizado ofrecían un tamaño idóneo, estando entre 8 y 2 mm, si bien la presencia de escorias en la muestra hizo necesario su retirada manual antes de introducirlo en las bolsas para su pesaje. Aún así, fue necesario separar escorias de nuevo en la fase previa a su introducción en los paños previa al baño.

4.2.1.4 Determinación de la idoneidad de las bandejas seleccionadas para albergar la muestra

Con el fin de ofrecer un pesaje lo más exacto posible se ha decidido comprobar el comportamiento de las bandejas de aluminio con el incremento de temperatura. Para ello, se pesaron primero a temperatura ambiente del laboratorio (17°C) para luego introducirse en el horno a 40°C durante media hora antes de repetir el segundo pesaje. En ambas medidas, el peso fue el mismo para las tres bandejas y en ambas iteraciones: 6,05g, con lo que quedó decidido su uso.

4.2.1.5 Preparación del baño, inmersión y constitución del lecho de arena

Una vez preparadas las muestras, se procedió a preparar el baño de agua destilada en el que se habían de sumergir las muestras tal y como exige la normativa ISO. Para ello se utilizaron vasos de precipitados de 1l de capacidad, suficientes para albergar cada muestra.

Como método para eliminar el sobrenadante, la normativa ISO sugiere utilizar un lecho de arena, lo que por sí solo resultaría problemático a la hora de separar el char de ésta; la solución al problema fue utilizar trapos de cocina para albergar las distintas muestras de char durante la fase de inmersión y secado del sobrenadante. Dentro de cada trapo etiquetado con el código de la muestra, se disponía amontonado una cantidad tal de char que permitiese formar una bolsa con el trapo sin presionar el contenido (para evitar pulverización del mismo); a continuación, se empleó una goma elástica para asegurar la bolsa e impedir su apertura, y se fijó un candado mediante el uso de una brida para asegurar el hundimiento del conjunto dentro del baño de agua destilada.

Las bolsas de char se sumergieron entonces en vasos de precipitados, agrupadas según el tipo de pirolizado que contuvieran, buscando así evitar contaminación de material entre muestras procedente de la fracción granular capaz de atravesar los trapos y quedar en suspensión en el agua.

Como último paso tras la inmersión de las muestras, se preparó un lecho de arena destinado a eliminar el sobrenadante de agua. Esta arena se introdujo en la estufa a 40°C para eliminar su humedad y permitir que seca eliminara el agua sobrenadante adecuadamente.

4.2.1.6 Fase de ensayo de las muestras

Pasadas 24h desde su introducción en el baño, las muestras se colocaron sobre el lecho de arena durante tres horas. Pasado este tiempo, las bolsas se fueron abriendo de una en una comenzando por las etiquetadas con 1HA, para a continuación transferir sus contenidos a las bandejas etiquetadas de manera correspondiente hasta que el peso del conjunto, medido en una báscula previamente tarada para el peso de la bandeja, alcanzase un valor entre 50 y 51g.

Este intervalo se justifica con la ya mencionada heterogeneidad del material, a la que se une la necesidad de preservar el intervalo granulométrico exigido por el ensayo. Medir 50g exactos de pellet de pino es sencillo, puesto que cada pellet, al ser el material más o menos homogéneo, añade un valor similar al total; con la cáscara de almendra y la poda de olivo, debido al tamaño variable de las partículas, ajustar el peso a un valor exacto de 50,00g es muy difícil y sobre todo, largo de realizar, aumentando el desfase entre el tiempo de

permanencia en estufa y en el ambiente de las muestras. Como las muestras de diferente génesis permanecen más tiempo expuestas al aire del laboratorio, sus condiciones iniciales varían entre unas y otras en función del orden de preparación.

Una vez llena cada bandeja se trasladaba tapada hasta la estufa, en la que se introducía a una temperatura de 40°C, anotando su hora de entrada. El proceso se repitió para cada tipo de pirolizado hasta que la estufa albergó una muestra y dos réplicas de cada tipo de pirolizado; las muestras se colocaron siguiendo el patrón que se detalla a continuación:

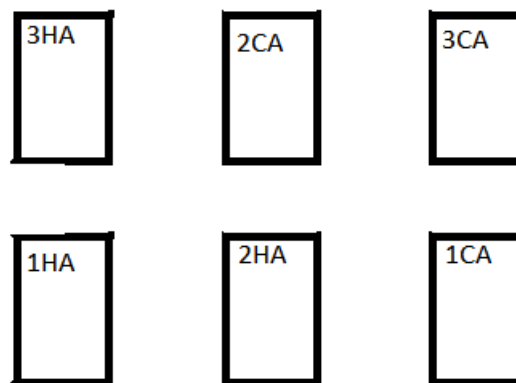


Figura 4.3 Disposición de las muestras dentro del piso inferior de la estufa en el primer ensayo.

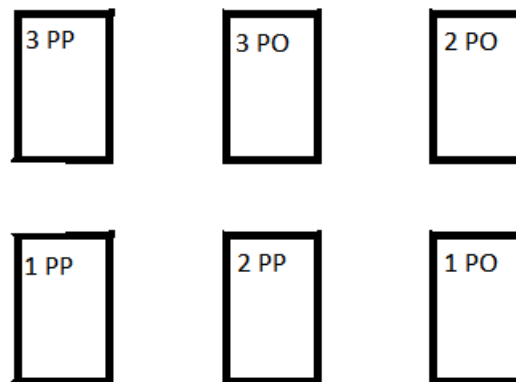


Figura 4.4 Disposición de las muestras dentro del piso superior de la estufa en el primer ensayo.

Una vez introducidas las muestras en la estufa, se compuso una tabla programando los tiempos de extracción de cada muestra con el objetivo de realizar una medición pasadas 3, 4 ,5 ,6 ,24 y 48h desde la introducción de cada una. Se ha de mencionar que en el primer ensayo, las muestras se transportaban individualmente a la báscula, respetando los

desfases de 4 a 5 minutos antes de llevar la siguiente. Esta metodología cambió en el resto de ensayos.

En cada extracción, la muestra correspondiente era transportada tapada hasta el laboratorio en el que se encontraba la báscula para a continuación realizar el pesaje, anotar el resultado y devolver a la estufa.

Cuando se realizó la medida de 48h, se esperó 1h más para realizar una medida de cada muestra y comprobar que habían dejado de perder masa (situación de equilibrio entre las velocidades de adsorción y desorción a la temperatura de 40°C), finalizando así el primer ensayo.

4.2.1.7 *Análisis del contenido de humedad de la muestra final*

Como último paso del ensayo, es necesario determinar la humedad relativa de cada muestra, lo que permite inferir la cantidad de masa sólida seca utilizada en cada caso y, a partir de esta, conocer las humedades relativas en cada medición. Para llevar a cabo este proceso, se empleó un analizador con una rampa de calentamiento programada para ensayos de humedad. Con este programa seleccionado, el analizador calienta la muestra hasta 105°C y la mantiene a esta temperatura hasta que experimenta variaciones de masa inferiores a un límite dentro de intervalos de tiempo prefijados, determinando así que lo que resta es masa sólida. A partir de este resultado proporciona una lectura del porcentaje de masa sólida restante, cuyo valor complementario será la humedad relativa de la muestra ($\%m_s$). El tamaño de la muestra que se introduce en el analizador es de 10g, suponiendo que el contenido de humedad de esa fracción es representativo del total de lo albergado en cada bandeja. Los resultados obtenidos se reflejaron en una tabla para cada bandeja, desechando el material resultante del ensayo.

4.2.1.8 *Limpieza y colocación del material*

Terminado el ensayo, los materiales utilizados fueron acondicionados para usos posteriores. El pirolizado fue guardado en bolsas etiquetadas según su génesis y reservado para futuros usos. La arena fue secada y preparada para la realización de los ensayos a 20 y 50°C.

4.2.2 Ensayo a 20 y 50°C

Los ensayos a 20 y 50°C transcurrieron siguiendo la metodología indicada en el apartado anterior con las siguientes modificaciones:

4.2.2.1 Modificaciones en la metodología en el ensayo a 50°C

La principal modificación que se realizó en este ensayo atañe a la secuencia de introducción y colocación de las muestras dentro de la estufa. Debido a que en el anterior ensayo unos materiales permanecían más tiempo que otros dentro de la estufa y expuestos al ambiente del laboratorio (al ser el tiempo de preparación de las bandejas variable entre réplicas y entre los distintos tipos de material), se decidió preparar simultáneamente una bandeja de cada pirolizado, tapándolas entre materiales e introduciendo todas a la vez en la estufa. Este cambio permite a su vez una mejor gestión del tiempo entre mediciones y la equiparación de las condiciones de ensayo entre tipos de material, si bien afecta a las réplicas.

La segunda modificación en este ensayo fue de naturaleza accidental por culpa de la falta de atención del autor. En vez de utilizar la báscula con precisión de dos lugares decimales, se empleó la que ofrece solo uno, tal y como reflejan las mediciones.

La tercera modificación fue la alteración de la colocación de las bandejas dentro de la estufa para facilitar su acceso a la hora de realizar las mediciones. Antes de realizar esta modificación, se midió la temperatura con termómetros de mercurio para descartar que la posición influyera en la temperatura de la muestra. La nueva colocación fue la que reflejan los siguientes diagramas.

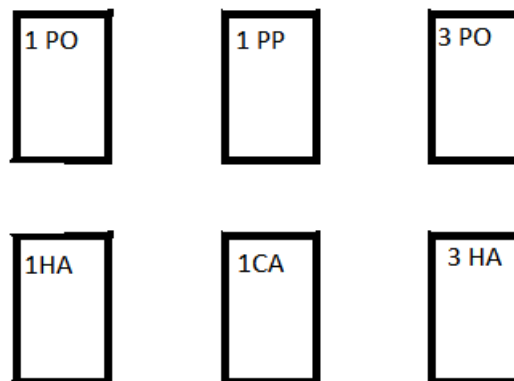


Figura 4.5 Disposición de las muestras dentro del piso inferior de la estufa en el segundo ensayo.

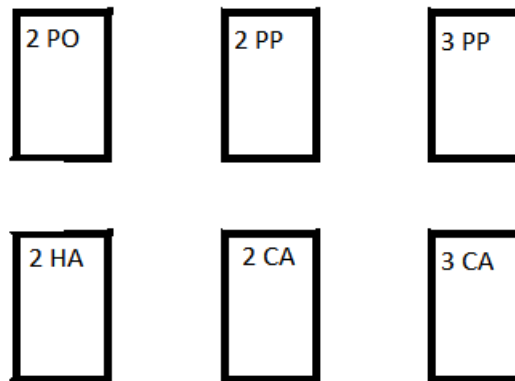


Figura 4.6 Disposición de las muestras dentro del piso superior de la estufa en el segundo ensayo.

La cuarta variación corresponde al número de mediciones; mientras que en el ensayo a 40°C se realizaron mediciones a las 48h y a las 49h para determinar que las muestras se hallaban en equilibrio, en el ensayo a 50°C este estado se constató a las 24h de la introducción en la estufa mediante medidas realizadas a las 25h de la introducción de las muestras. Esta decisión no fue del todo correcta, ya que como se pudo comprobar en el ensayo de humedad, la cantidad final retenida en cada muestra era en algunos casos superior a aquella adsorbida a 40°C, lo cual no tiene sentido.

4.2.2.2 Modificaciones en la metodología en el ensayo a 20°C

Para la realización del ensayo a 20°C se mantuvieron las variaciones en la metodología adoptadas a 50°C (exceptuando el uso de la báscula de precisión monodecimal) y se varió también la forma de obtener el material para el experimento, reciclando el sobrante de las dos iteraciones anteriores en vez de recurrir a la preparación a partir de char sin procesar. Debido a que el material es muy frágil se volvió a cribar con el fin de asegurar que la fracción se encontraba entre 2 y 8 mm. Tal como ocurriera en el caso anterior, fue necesario esperar un tiempo diferente al fin del ensayo, esta vez 72h hasta que el material terminara de perder humedad. Sin embargo, debido al elevado valor de humedad de la muestra, el ensayo en el analizador se prolongó más de lo esperado (1h y 10 minutos), por lo que fue imposible terminarlos el mismo viernes. Pasado el fin de semana (120 horas después de la introducción en la estufa), y habiendo permanecido dentro de la atmósfera controlada a la

temperatura establecida, las muestras restantes fueron ensayadas siguiendo la misma metodología.

4.3 Tratamiento de datos y obtención de resultados

Una vez se han recogido los datos relacionados con cada ensayo de adsorción a diferente temperatura, se deben procesar para obtener los valores de magnitudes derivadas como la humedad relativa de la muestra en cada paso del ensayo.

4.3.1 Obtención de la masa seca restante al final de experimento

El resultado del ensayo de humedad en el analizador proporciona un valor porcentual que representa el porcentaje de masa seca existente en la fracción de la muestra ensayada. Este valor se considera constante para el resto de la muestra, lo que permite definir la masa seca como:

$$m_{ts} = (m_{tn} - m_b) * \%m_s$$

4.3.2 Obtención de los valores de humedad relativa

El proceso se hace de forma automática utilizando una hoja de Excel en la que se programa la siguiente fórmula:

$$H_{ri} = \left(\frac{m_{ti} - m_{ts}}{m_{ti} - m_b} \right) * 100$$

4.3.3 Obtención de las curvas de humedad frente al tiempo

Las curvas recogidas dentro de los subapartados correspondientes de la sección resultados se han trazado a partir representando el valor de humedad relativa para cada réplica frente al tiempo en el que se tomó la misma. Con el fin de ofrecer una representación que tenga en cuenta el tiempo total transcurrido desde la introducción en la estufa de cada muestra, se han convertido los valores de las horas a segundos, sumando 24h para las medidas tomadas el día posterior al inicio del experimento, 48h para el siguiente y 72h para el tercero. A partir de ahí, se ha abstraído el valor de la hora de introducción a cada tiempo y se han transformado los valores de minutos a horas para ofrecer un marco de referencia relativo al tiempo de estancia en la estufa; de esta manera, el momento en que se

introdujera una hipotética bandeja 1 HA en la estufa aparecería marcado como 0h y el momento de la primera medida como 3h.

Una vez se han representado los puntos para cada réplica se ha procedido a obtener una curva de regresión mediante la función polinómica del programa Excel, la cual carece de precisión pero permite una rápida comparación cualitativa del comportamiento de los distintos tipos de Char.

5 Resultados y discusión

A continuación se detallan los resultados obtenidos en cada fase de los ensayos anteriores. Este apartado se estructurará de la siguiente manera:

- Primero se presenta un título indicativo del ensayo al que se van a referir los ensayos.
- A continuación, como subapartados de los anteriores, se presentarán los datos relativos a cada fase del ensayo en formato tabla, agrupadas por material e identificando a qué réplica pertenecen.
- Luego se presentan los resultados de los ensayos analizados a través de gráficas de humedad relativa frente al tiempo.
- Finalmente se realiza la discusión de resultados teniendo en cuenta los apartados anteriores.

5.1 Resultados del primer ensayo de adsorción

5.1.1 Pesajes iniciales Primer ensayo

Tabla 5.1.- Pesajes Iniciales en el primer ensayo

Código	m_b	medida	m_{t0}
1HA	6,03	50	56,02
2HA	6,05	50,01	56,05
3HA	6,66	50	56,66
1CA	6,05	50	56,05
2CA	6,05	50	56,06
3CA	6,05	50,02	56,04
1PP	6,06	50,01	56,07
2PP	6,04	50,02	56,05
3PP	6,05	50,02	56,07
1PO	6,66	50,01	56,66
2PO	6,03	50,01	56,05
3PO	6,05	50,02	56,07

*Nota: la columna “medida” refleja el valor leído en la pantalla de la báscula, tarada esta al peso de la bandeja correspondiente. Como ya se ha dicho en apartados anteriores, debe estar próximo a 50g.

5.1.2 Curvas de masa y humedad en función del tiempo para el primer ensayo

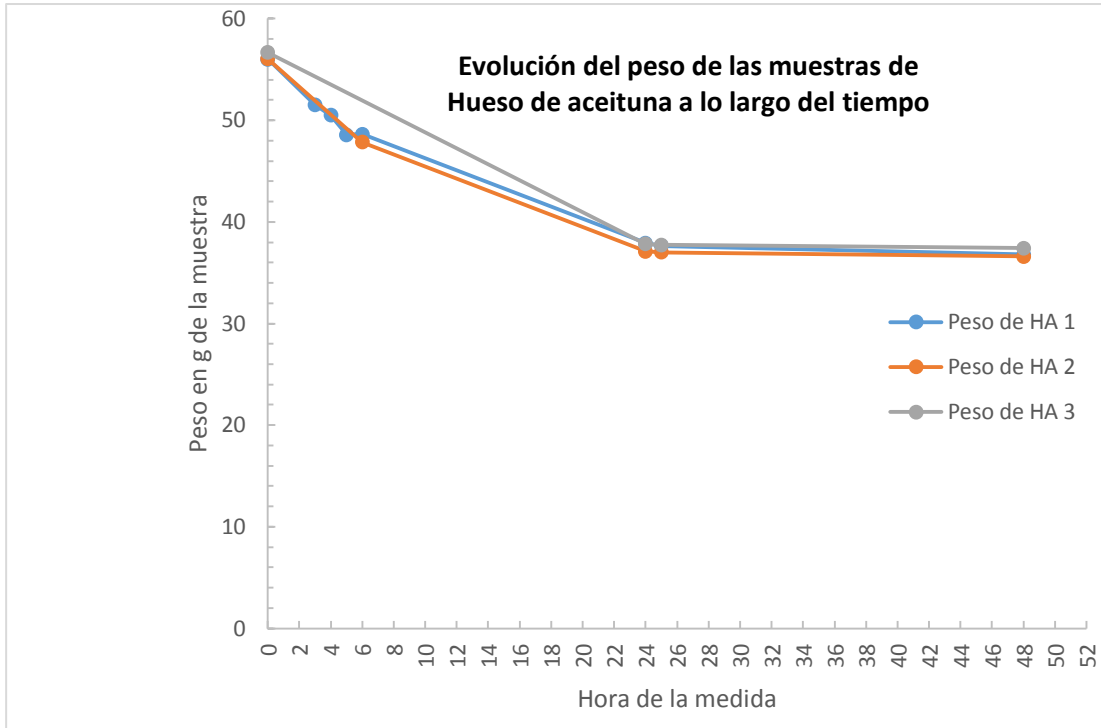


Figura 5.1 Peso de las muestras de hueso de aceituna frente al tiempo en el primer ensayo

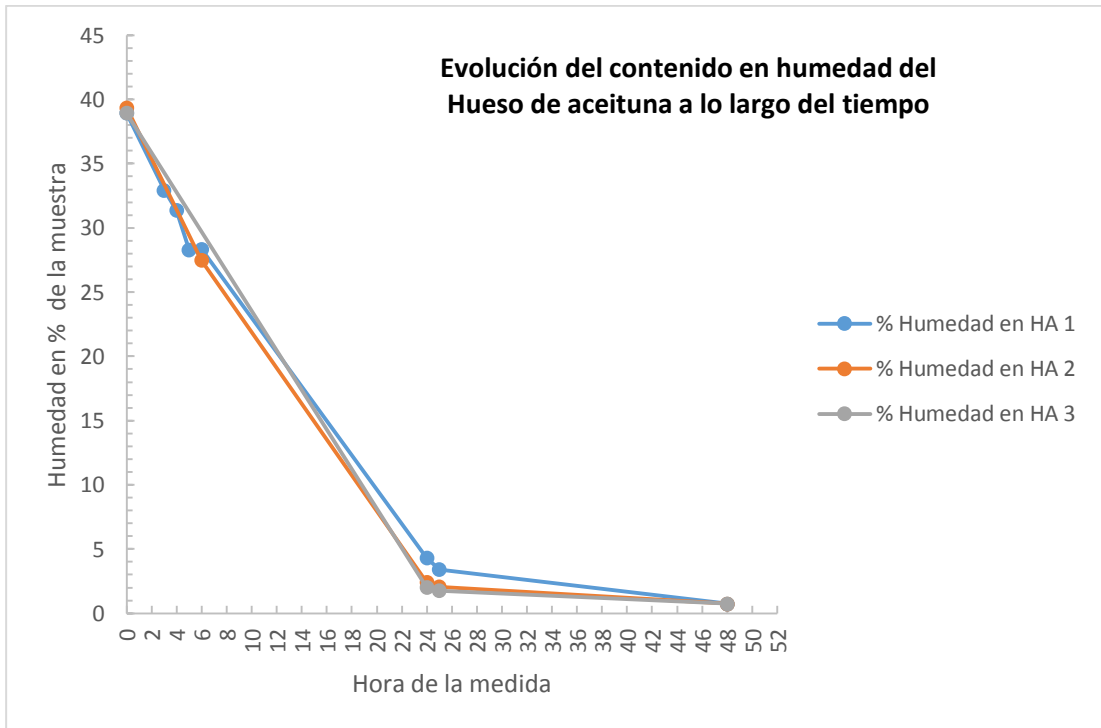


Figura 5.2 Humedad de las muestras de hueso de aceituna en el primer ensayo

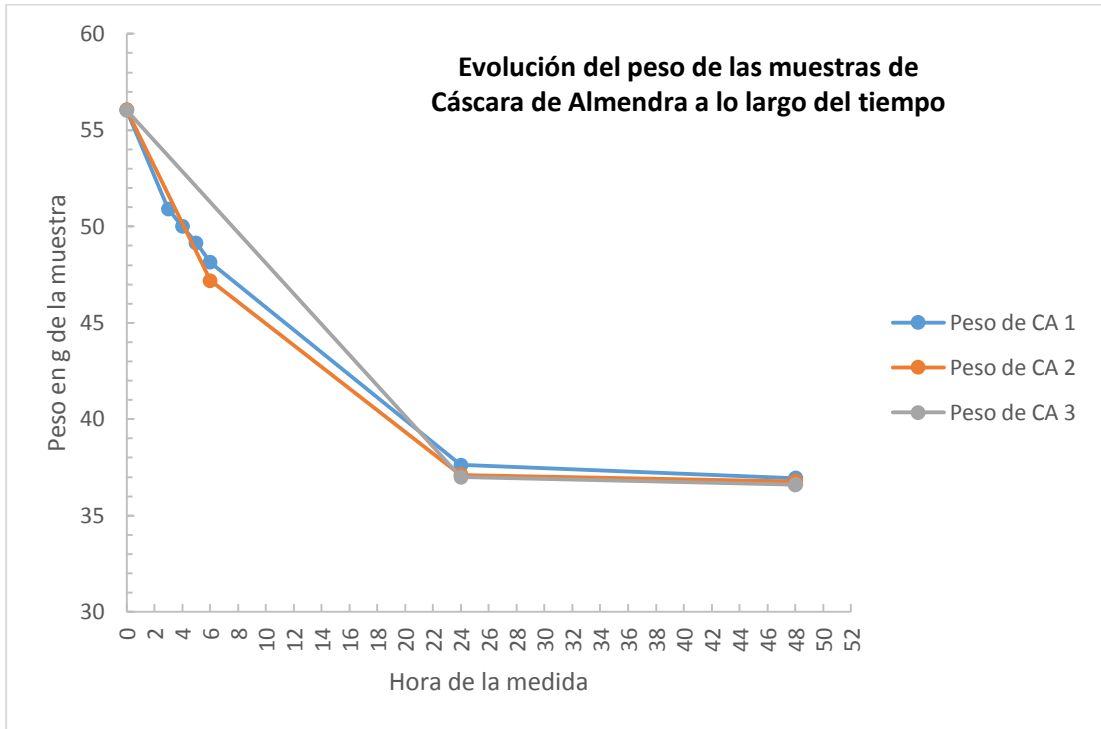


Figura 5.3 Peso de las muestras de la cáscara de almendra frente al tiempo en el primer ensayo

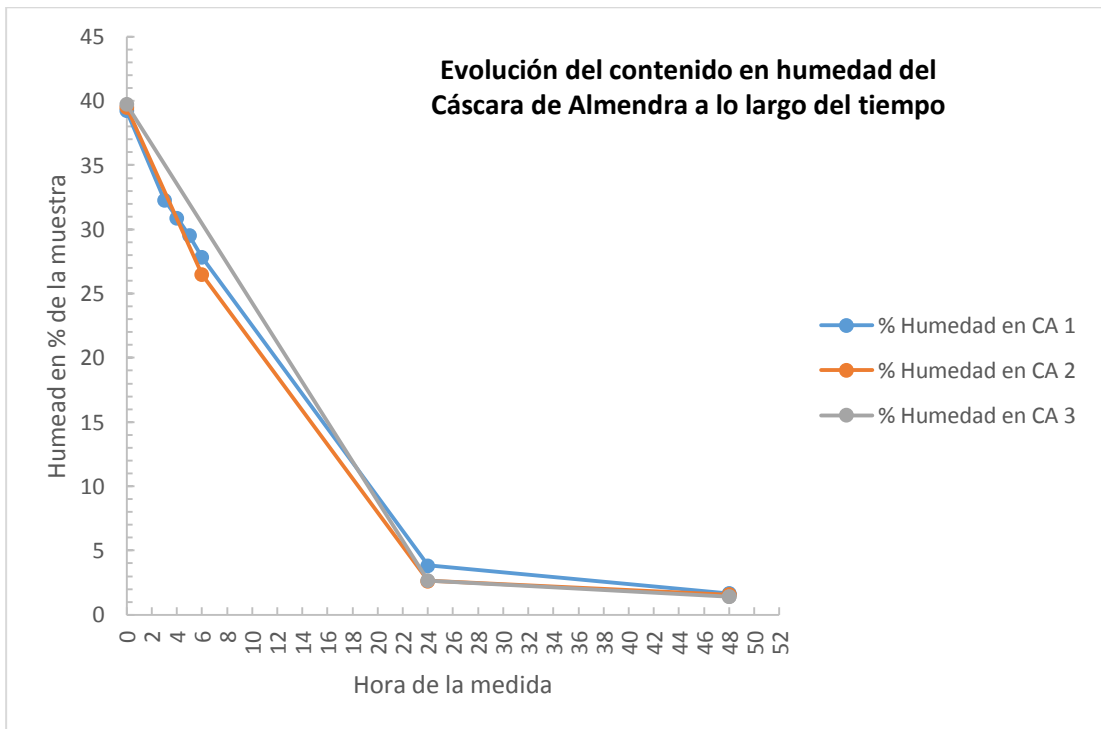


Figura 5.4 Humedad de las muestras de cáscara de almendra en el primer ensayo

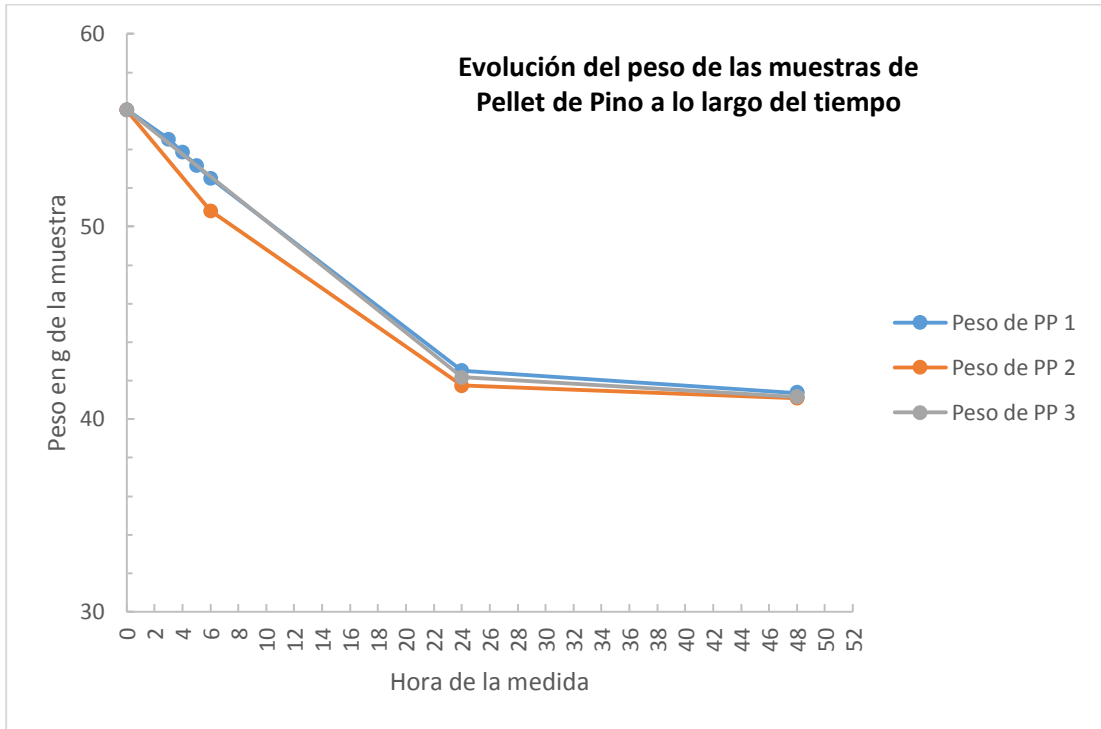


Figura 5.5 Peso de las muestras del pellet de pino frente al tiempo en el primer ensayo

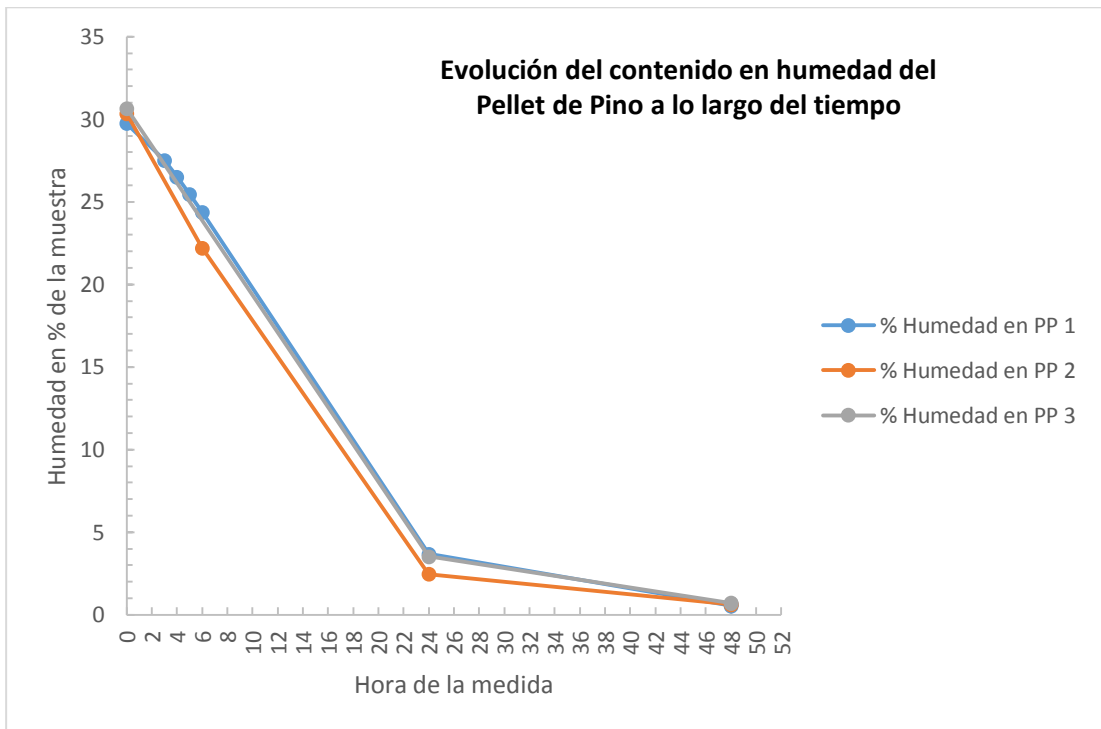


Figura 5.6 Humedad de las muestras de pellet de pino en el primer ensayo

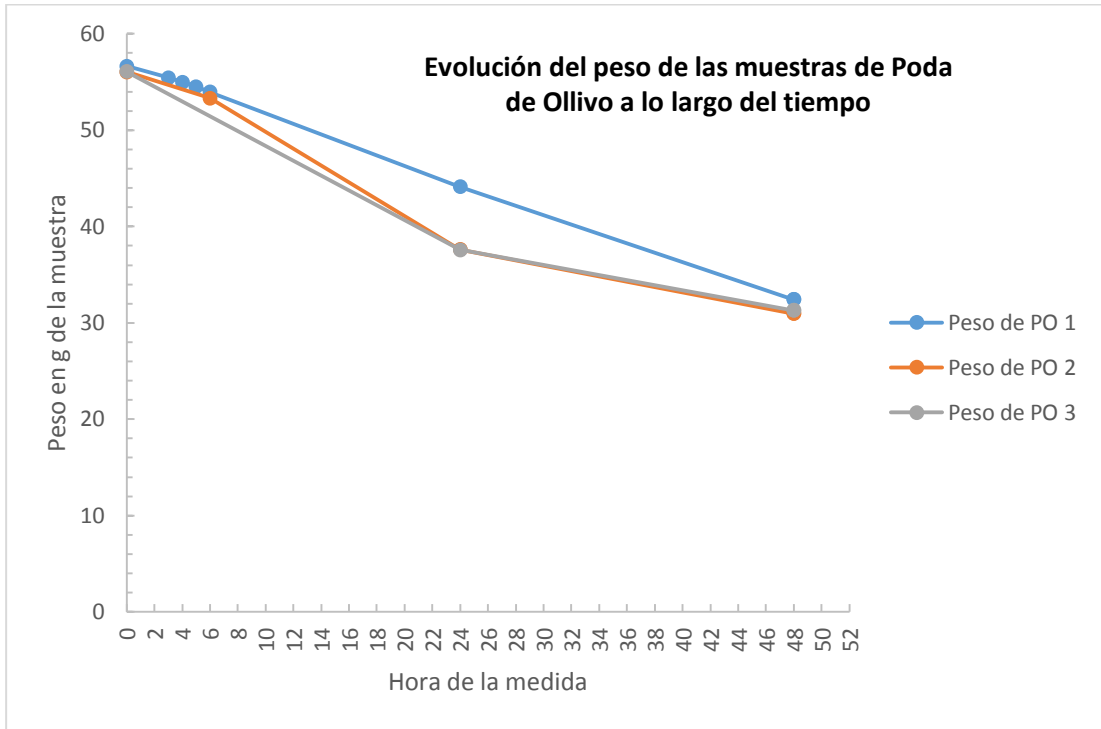


Figura 5.7 Peso de las muestras de poda de olivo frente al tiempo en el primer ensayo

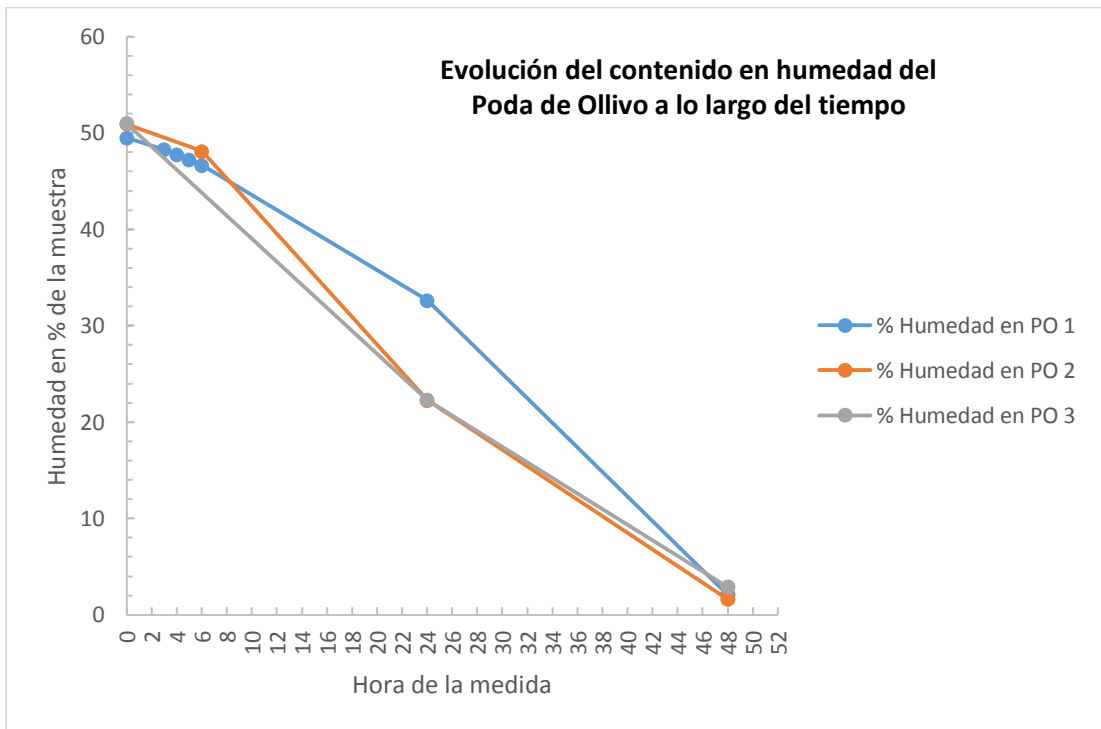


Figura 5.8 Humedad de las muestras de poda de olivo en el primer ensayo

En el primer ensayo, para las muestras de HA, PP y CA se observa que la mayor parte de la humedad se ha perdido durante las primeras 24 horas, lo que sugiere una tendencia exponencial en la evolución de la humedad a lo largo del tiempo. En cada caso, se observa

una pendiente similar para la muestra y las réplicas lo que sugiere una buena homogeneidad entre las muestras.

En cuanto a las muestras de PO se observa por un lado que la velocidad de pérdida de humedad no solo es más lenta si no que no se zonifica tan claramente como en el resto. No obstante, el comportamiento de la muestra difiere del de las réplicas como signo de la heterogeneidad de la muestra.

En todos los casos la cantidad de humedad retenida al final del ensayo pone de manifiesto que ninguna de las muestras es capaz de adsorber humedad a 40°C y que por el contrario se encuentran en régimen de desorción hasta su secado completo.

5.2 Resultados del segundo ensayo de adsorción

5.2.1 Pesajes iniciales segundo ensayo

Tabla 5.2.- Pesajes Iniciales segundo ensayo

Código	m_b	medida	m_{t0}
1HA	6	51,2	57,2
2HA	6,1	50,3	56,4
3HA	6,7	50	56,7
1CA	6,1	50	56,1
2CA	6,1	50	56,1
3CA	6,1	50,1	56,2
1PP	6,1	50	56,1
2PP	6,1	50,1	56,2
3PP	6,1	50	56,1
1PO	6,7	50,5	57,2
2PO	6	50,3	56,3
3PO	6,1	50	56,1

*Nota: la columna “medida” refleja el valor leído en la pantalla de la báscula, tarada esta al peso de la bandeja correspondiente. Como ya se ha dicho en apartados anteriores, debe estar próximo a 50g. En este caso, debido a dificultades con el material de hueso de aceituna, se pesó 1g más.

5.2.2 Curvas de masa y humedad en función del tiempo para el segundo ensayo

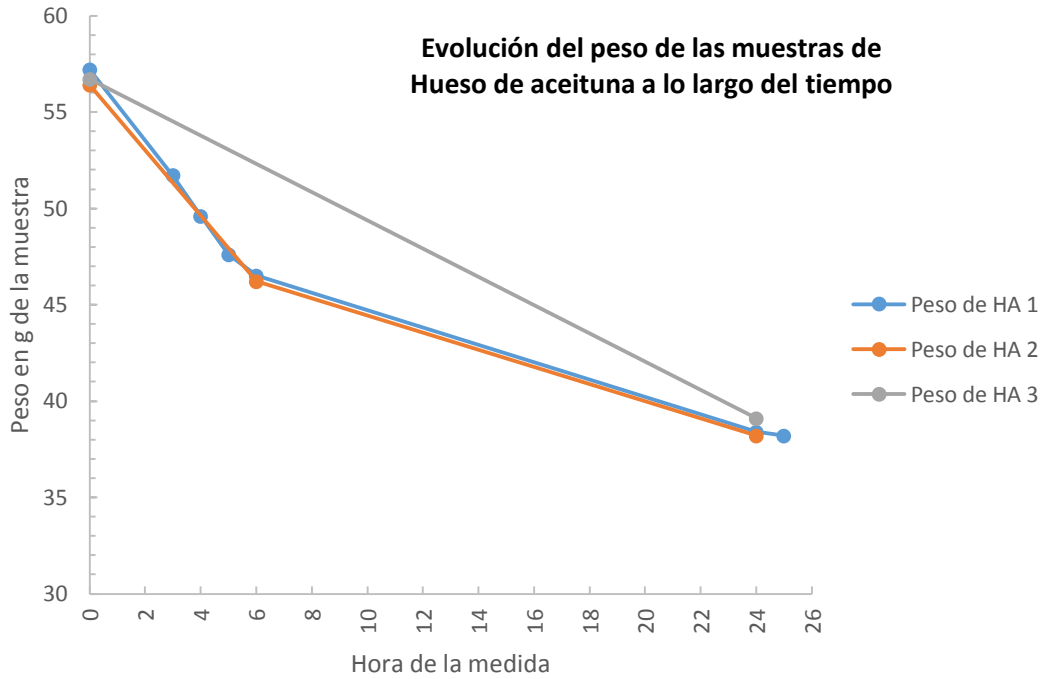


Figura 5.9 Peso de las muestras de hueso de aceituna frente al tiempo en el segundo ensayo

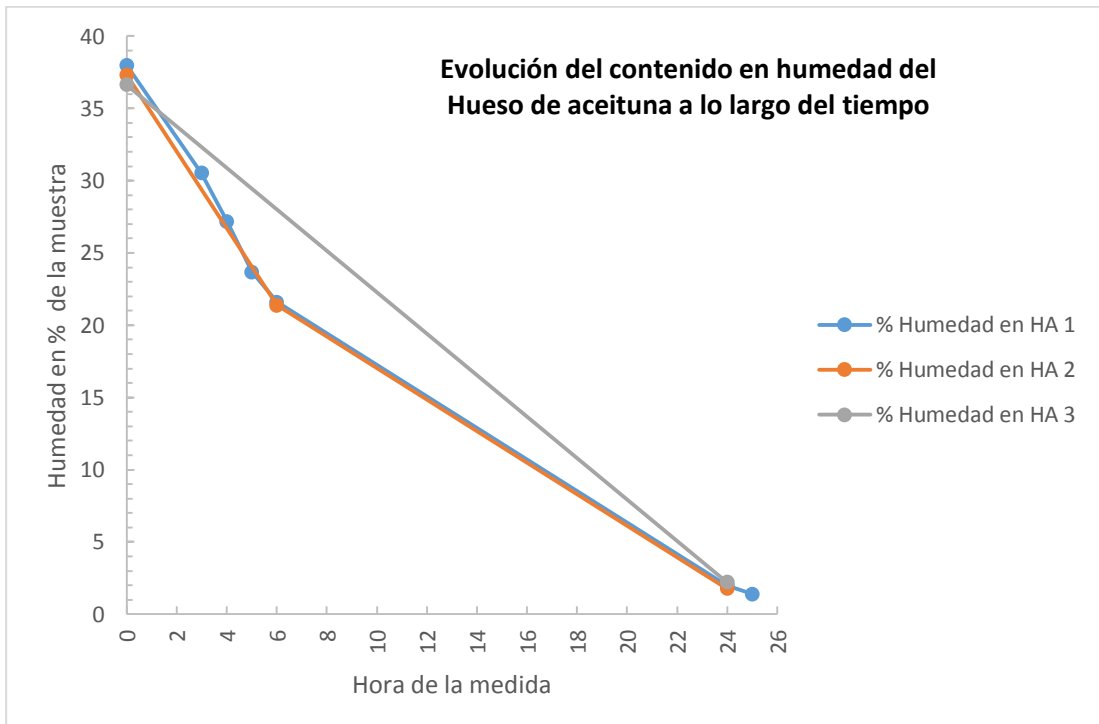


Figura 5.10 Humedad de las muestras de hueso de aceituna en el segundo ensayo

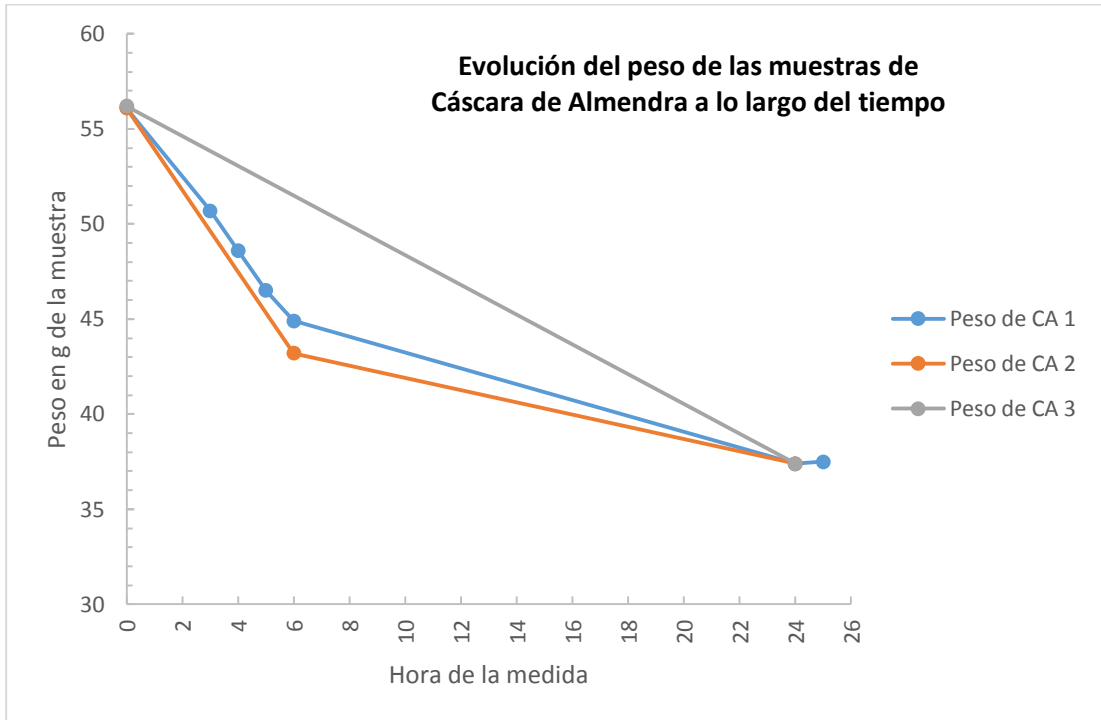


Figura 5.11 Peso de las muestras de la cáscara de almendra frente al tiempo en el segundo ensayo

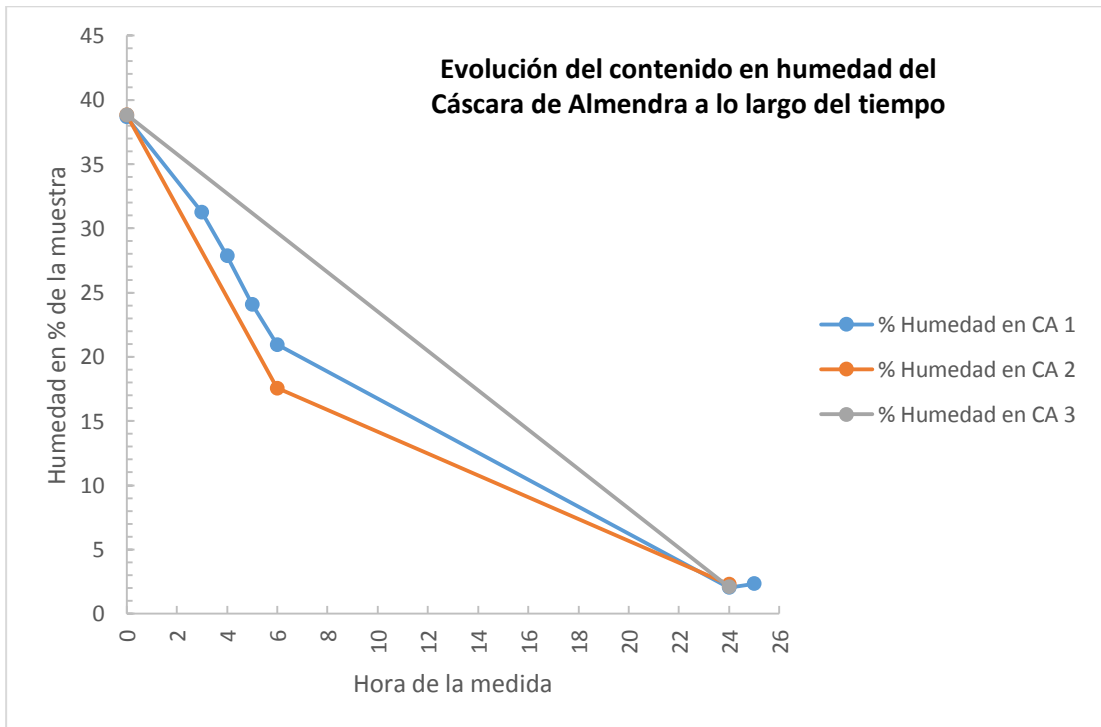


Figura 5.12 Humedad de las muestras de cáscara de almendra en el segundo ensayo

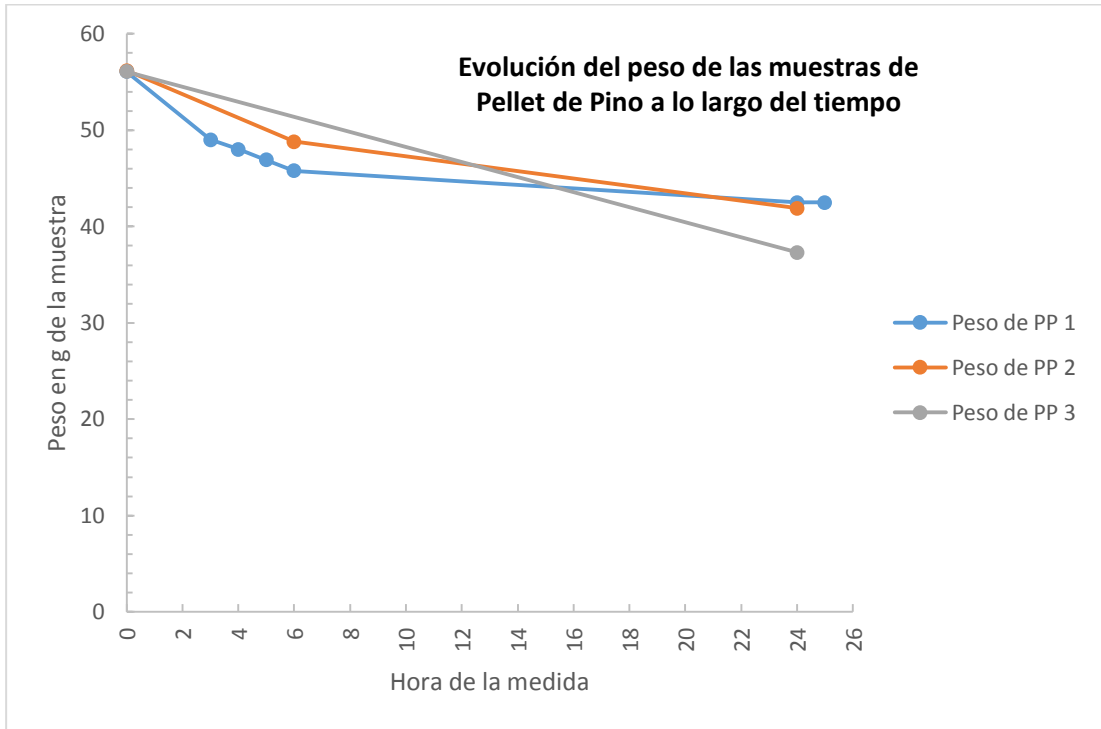


Figura 5.13 Peso de las muestras del pellet de pino frente al tiempo en el segundo ensayo

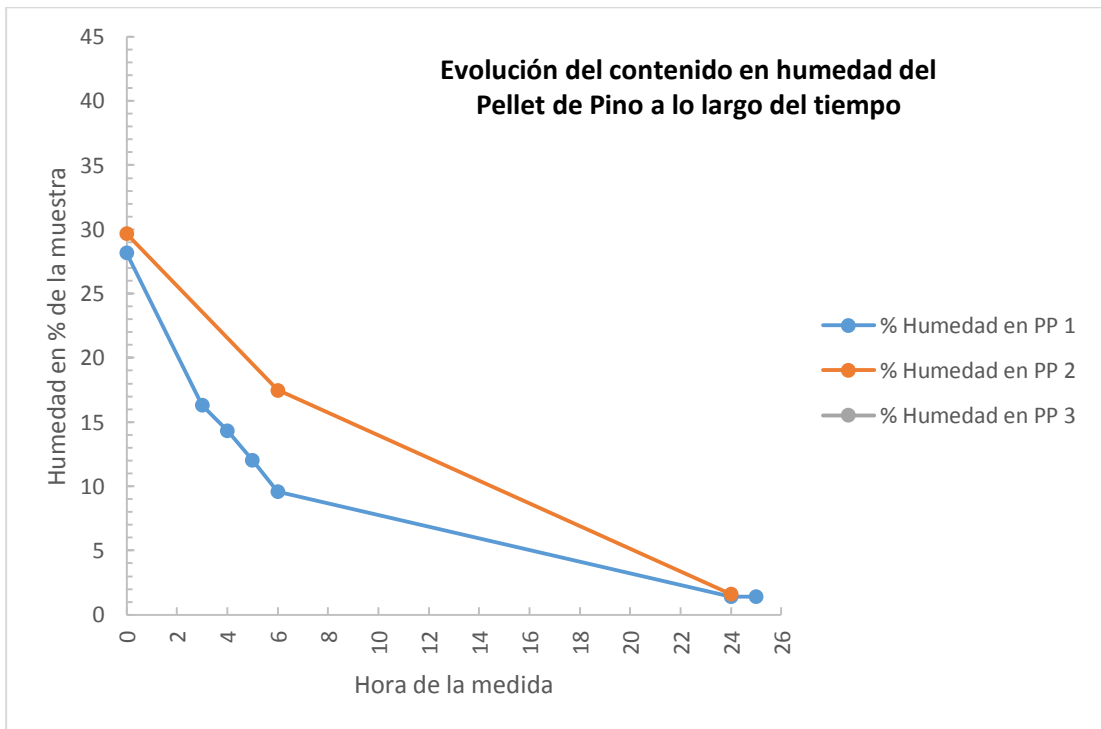


Figura 5.14 Humedad de las muestras de pellet de pino en el segundo ensayo

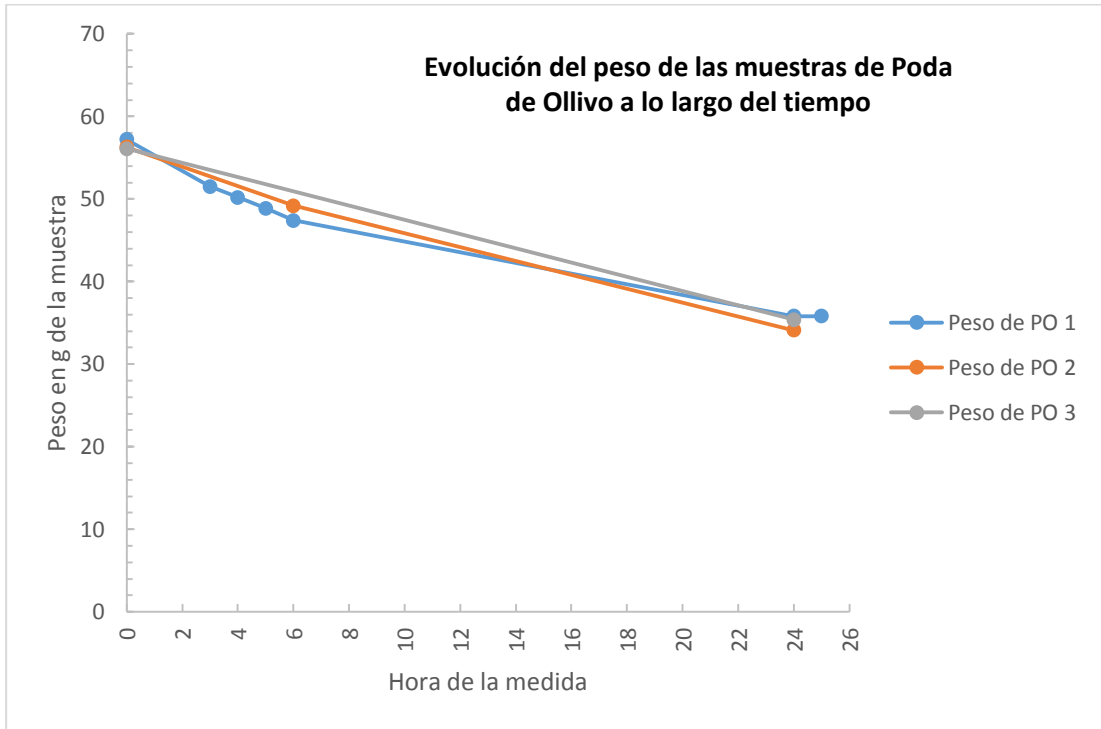


Figura 5.15 Peso de las muestras de poda de olivo frente al tiempo en el segundo ensayo

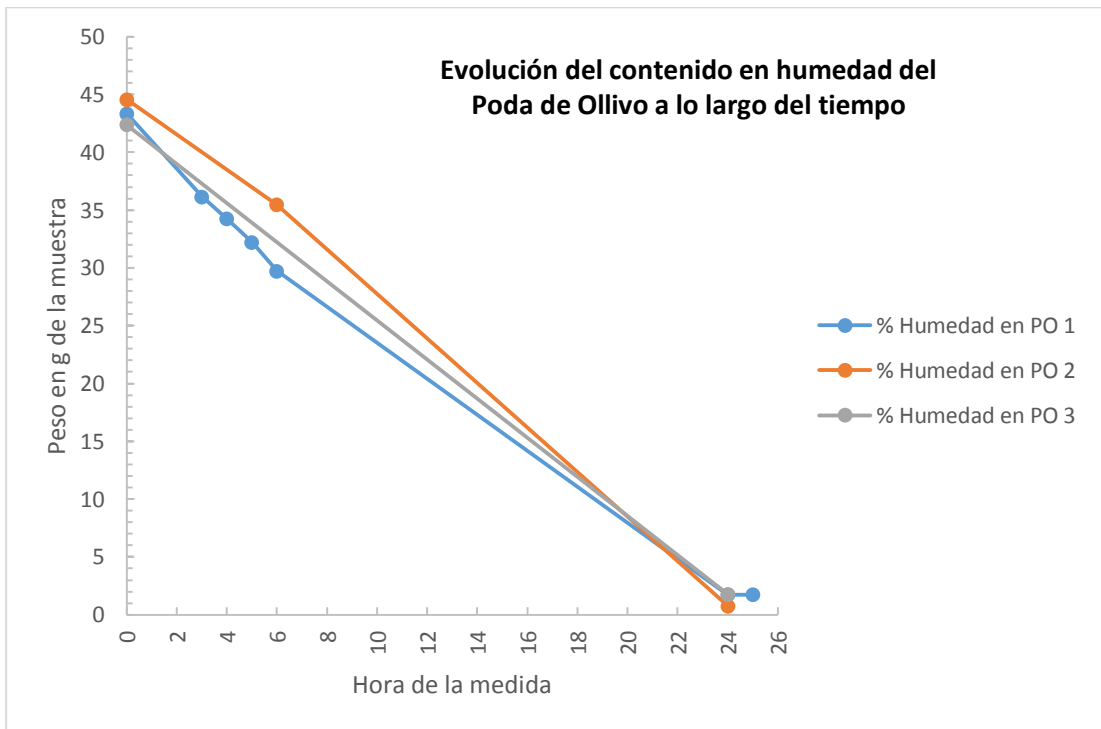


Figura 5.16 Humedad de las muestras de poda de olivo en el segundo ensayo

Igual que ocurría en el ensayo anterior, se observa que la humedad se pierde durante las primeras 24 horas. Los pirolizados de cáscara de almendra, pellet de pino y hueso de aceituna muestran, cuando el número de medidas es suficiente, una tendencia exponencial en el descenso de humedad, lo que quiere decir que se secan rápidamente durante las primeras seis horas y que luego lo hacen de manera más lenta. El pirolizado de poda de olivo vuelve a mostrar una tendencia lineal común a las tres réplicas, mostrando una pérdida más lenta de humedad.

El material más uniforme en cuanto humedad adsorbida es la cáscara de almendra, pudiéndose apreciar una variación especialmente notable en la humedad inicial del pirolizado de poda de olivo y de hueso de aceituna.

5.3 Resultados del tercer ensayo de adsorción

5.3.1 Pesajes iniciales en el tercer ensayo

Tabla 5.3.- Pesajes Iniciales en el tercer ensayo

Código	m_b	medida	m_{t0}
1HA	6,03	50,39	56,42
2HA	6,05	50,9	56,95
3HA	6,66	50,08	56,74
1CA	6,05	50,36	56,41
2CA	6,05	50,16	56,21
3CA	6,05	50,22	56,27
1PP	6,06	50,09	56,15
2PP	6,04	50,33	56,37
3PP	6,05	50,02	56,07
1PO	6,66	50,38	57,04
2PO	6,03	50,34	56,37
3PO	6,05	50	56,05

*Nota: la columna "medida" refleja el valor leído en la pantalla de la báscula, tarada esta al peso de la bandeja correspondiente.

5.3.2 Resultados del ensayo de humedad y masa total seca de cada muestra en el tercer ensayo

Tabla 5.4 Resultado del ensayo de humedad y masa total seca de cada muestra en el tercer ensayo

Código de la muestra	$m_{tn} - m_b$	$100 - \%m_s$	m_{ts}
1HA	31,43	31,13	21,65
2HA	32,74	25,87	24,27
3HA	32,74	19,21	26,45
1CA	30,76	20,20	24,55
2CA	30,66	31,57	20,98
3CA	29,42	25,39	21,95
1PP	36,67	8,45	33,57
2PP	35,70	20,00	28,56
3PP	37,56	13,25	32,58
1PO	27,26	36,22	17,39
2PO	25,06	45,52	13,65
3PO	23,60	47,82	12,32

5.3.3 Curvas de masa y humedad en función del tiempo para el tercer ensayo

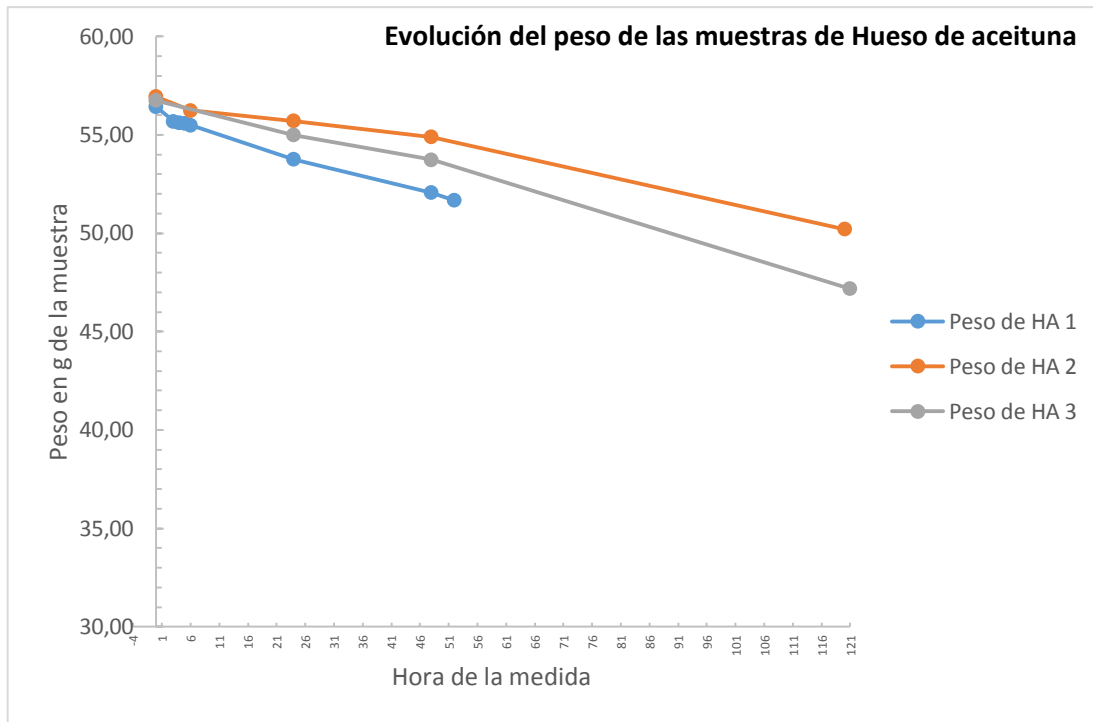


Figura 5.17 Peso de las muestras de hueso de aceituna frente al tiempo en el tercer ensayo

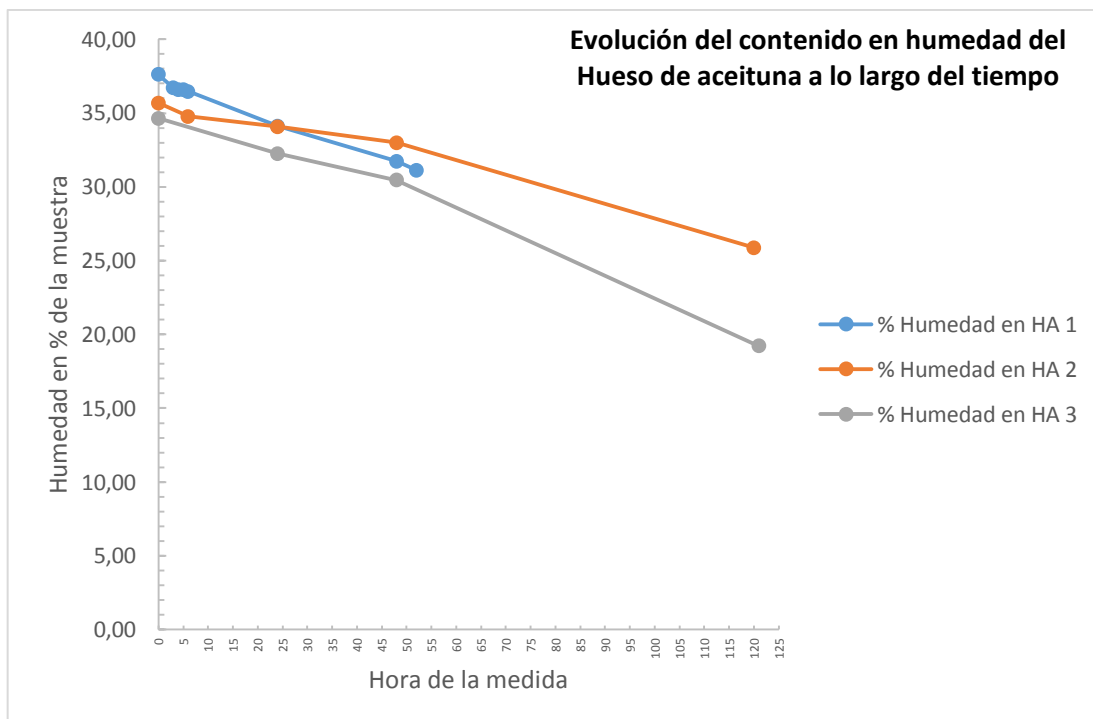


Figura 5.18 Humedad de las muestras de hueso de aceituna en el tercer ensayo

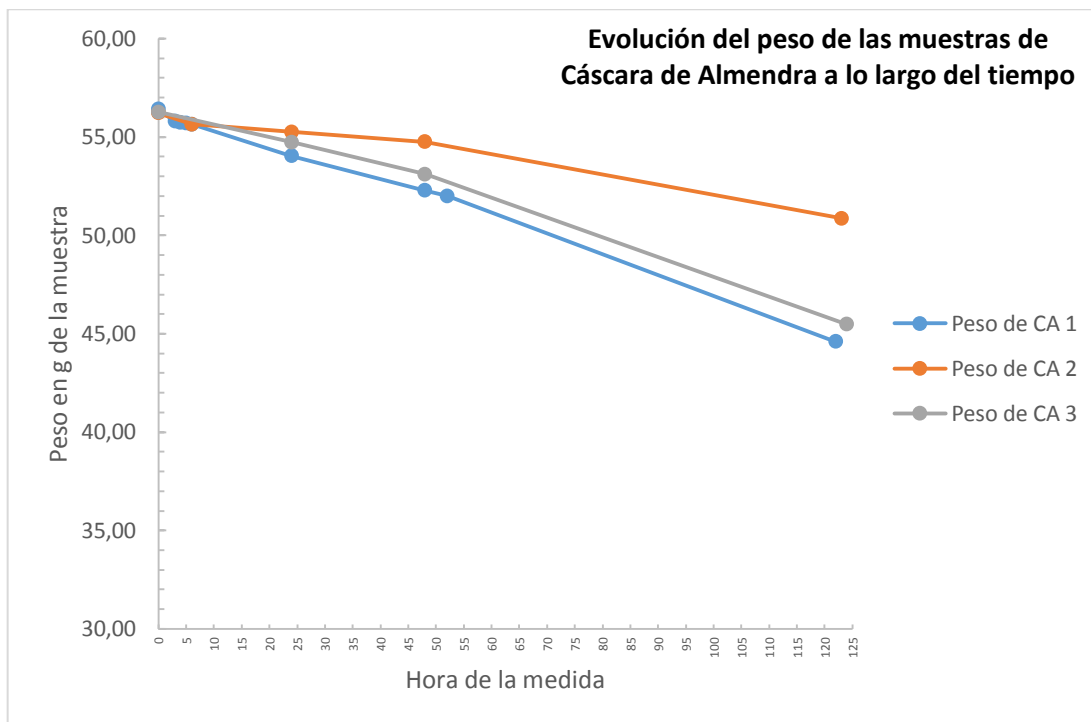


Figura 5.19 Peso de las muestras de la cáscara de almendra frente al tiempo en el tercer ensayo

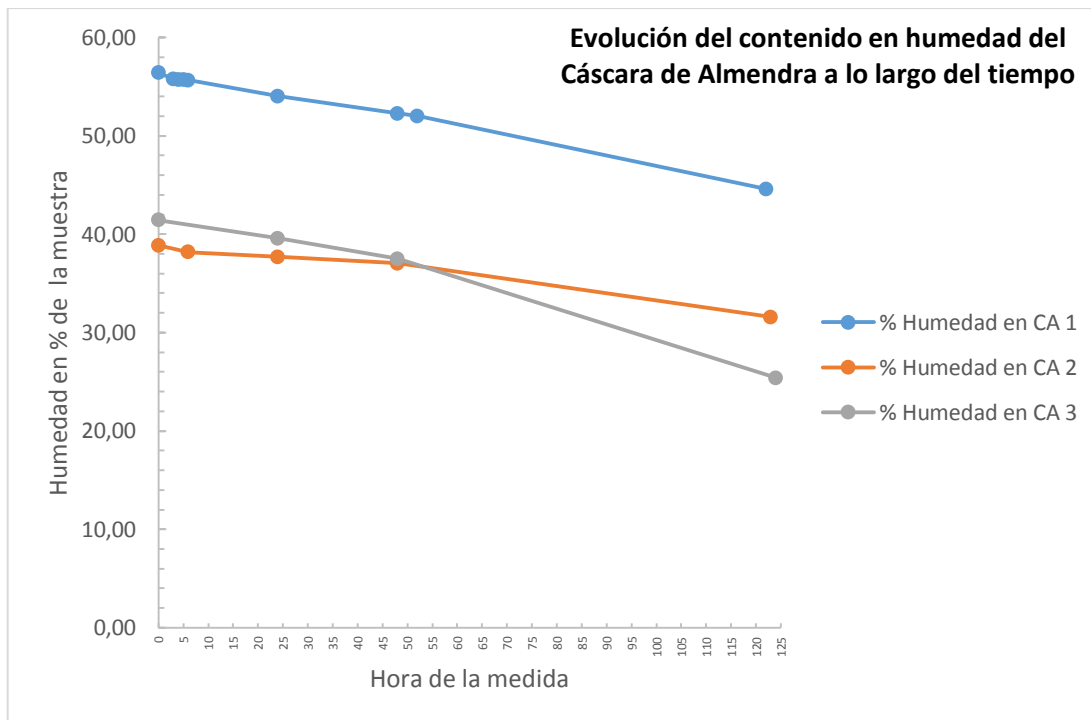


Figura 5.20 Humedad de las muestras de cáscara de almendra en el tercer ensayo

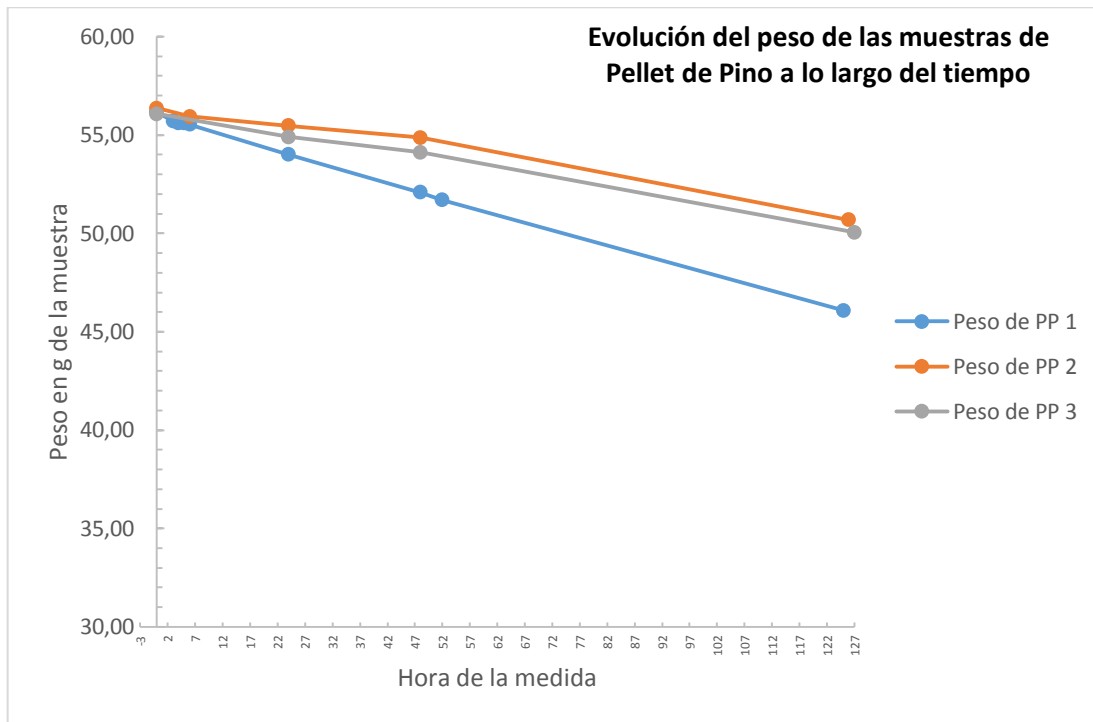


Figura 5.21 Peso de las muestras del pellet de pino frente al tiempo en el tercer ensayo

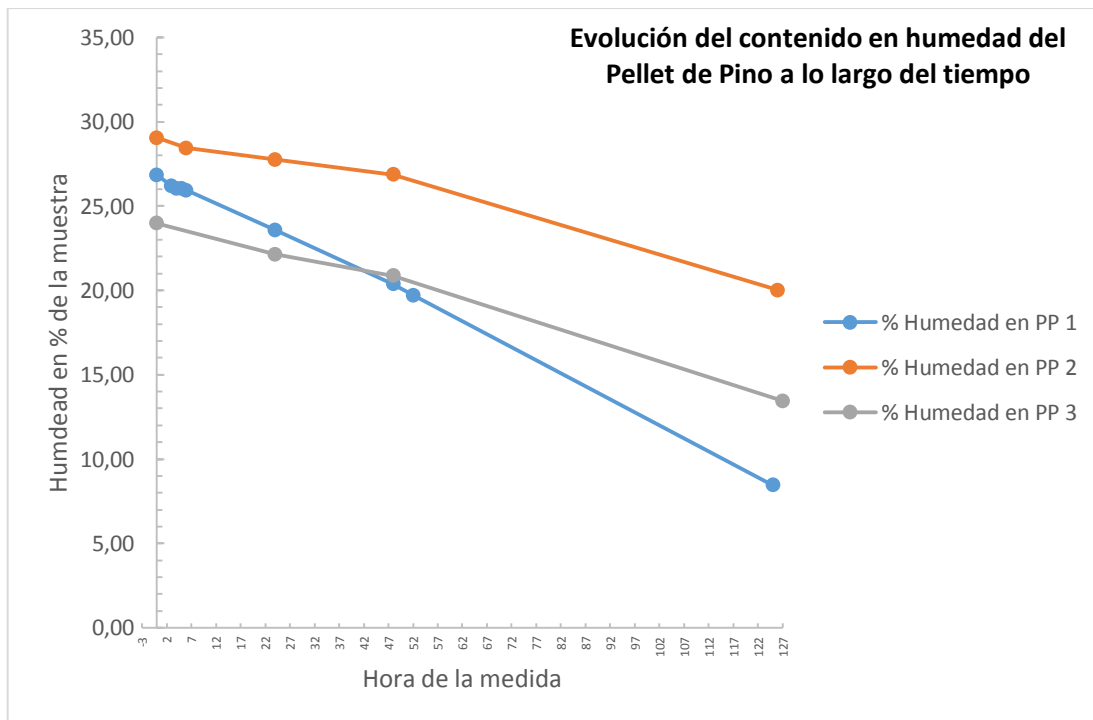


Figura 5.22 Humedad de las muestras de pellet de pino en el tercer ensayo

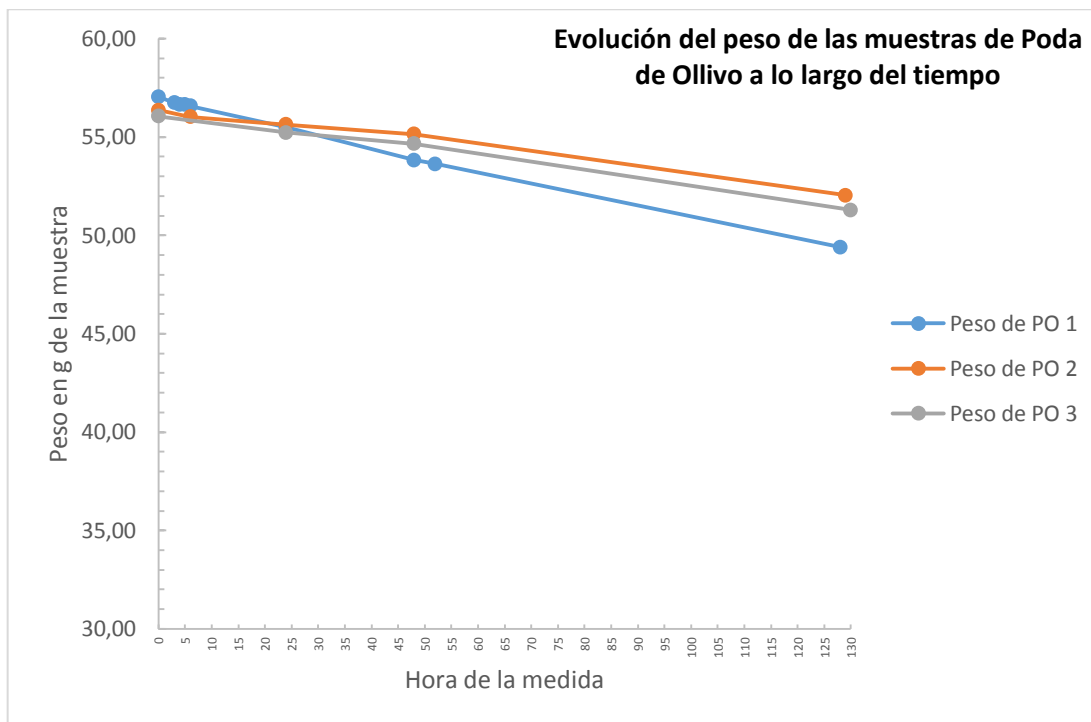


Figura 5.23 Peso de las muestras de poda de olivo frente al tiempo en el tercer ensayo

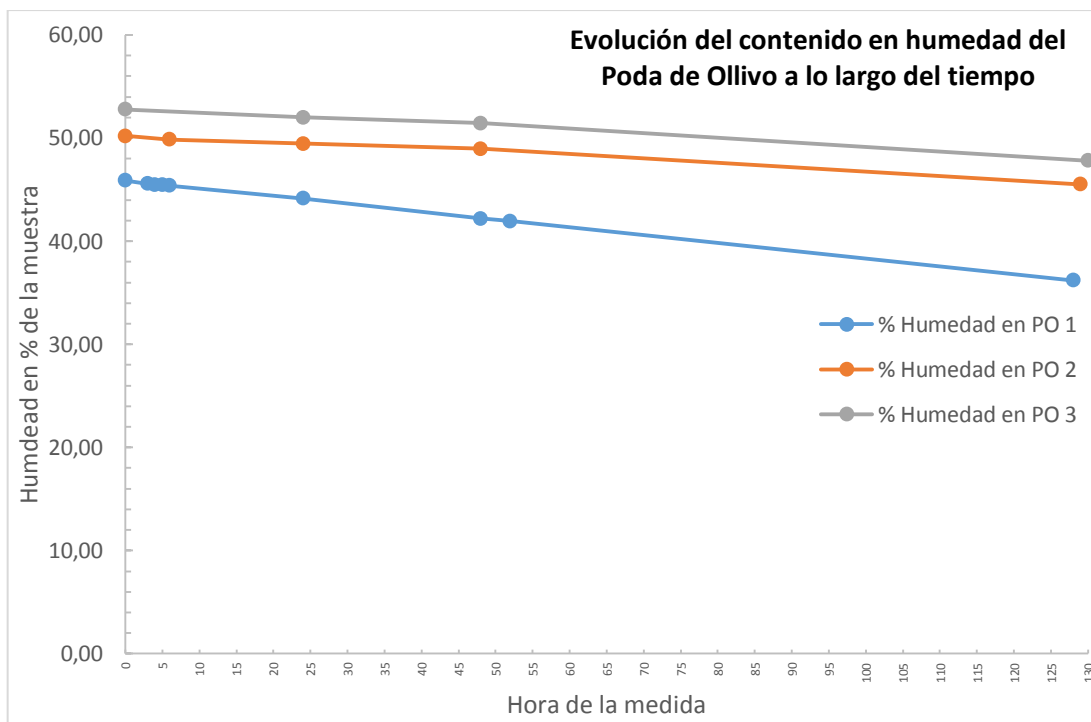


Figura 5.24 Humedad de las muestras de poda de olivo en el tercer ensayo

En este caso se observa una tendencia lineal en las cuatro muestras, analizada más en detalle en el siguiente apartado. El comportamiento de las muestras difiere de las réplicas para el pellet de pino, el hueso de aceituna y la cáscara de almendra. Se observa también

una diferencia notable en el contenido de humedad inicial para todas las muestras de char analizadas y sus réplicas (especialmente notorio en el caso de la cáscara de almendra y la poda de olivo). Inicialmente, se puede pensar que reutilizar el material de los primeros ensayos pueda haber afectado a la uniformidad del mismo con respecto a la capacidad de adsorción. Sin embargo, observando la humedad inicial en los ensayos anteriores se ve que éste parámetro es más elevado en el tercer ensayo que en el resto, sugiriendo que el secado en la cama de arena, a pesar de haber sido realizado siguiendo la misma metodología, no consiguió eliminar del char con la misma eficacia el agua sobrenadante. En este ámbito se debe mencionar que en las fechas del año en que se realizó el experimento, coincidieron días de intensa lluvia que afectaron al edificio y pudieron contribuir a un aire ambiente más húmedo que hubiera secado de manera más irregular las muestras. Otra posible explicación es que el análisis de humedad realizado en el analizador arroje un error relacionado con la heterogeneidad del material en cuanto a su capacidad de adsorción, el cual se haga más evidente cuanto mayor es el contenido de humedad. Puesto que la humedad es un parámetro que se calcula, tal y como se ha expuesto en el apartado 4, de forma retroactiva a partir del resultado del ensayo de humedad y del peso en cada medida, y teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, una variación en la cantidad de humedad del valor inicial podría atribuirse bien a heterogeneidad del material, bien a un error introducido durante la medida de humedad en el analizador o bien a una irregularidad en las condiciones de secado que hubiera permitido una eliminación desigual del sobrenadante.

5.4 Discusión de resultados

El análisis de los resultados presentados muestra la diferencia en el comportamiento con respecto a la retención de agua de los distintos pirolizados. A 20°C, el pirolizado procedente de poda de olivo es capaz de retener más humedad que el resto, siendo la diferencia a 40°C y 50°C demasiado pequeña. En este rango de temperaturas, ningún char retiene una cantidad significativa de humedad finalizado el ensayo.

Tabla 5.5 Comparativa de % de humedad retenida media según el tipo de biomasa y la temperatura

Código de la muestra	Temperatura del ensayo (°C)	% de humedad media de la muestra y las réplicas	Lugar relativo a la temperatura según la capacidad de adsorción
HA	20	24,91	3
	40	1,61	2
	50	1,98890523	2
CA	20	25,29	2
	40	1,56	3
	50	2,14033156	1
PP	20	13,08	4
	40	1,26	4
	50	1,55673875	4
PO	20	42,88	1
	40	1,81	1
	50	1,33*	3

En las gráficas relativas a los ensayos realizados a 30 y 50°C (figuras de la 5.1 a la 5.6 y de la 5.9 a la 5.14), se observa que la mayor parte de humedad se pierde durante las primeras 6 horas. A partir de un punto, situado entre las 6 y las 24 horas, la pendiente de la curva cambiaría, pasando con pendiente más suave, lo que representa una velocidad de desorción menor. Esta tendencia, común en los cuatro materiales, se debe a la reducción progresiva de superficie de las gotas de agua adsorbidas sobre la misma, bien por estar contenidas en poros cada vez más pequeños, o por estar protegidas de la evaporación por

estrechamientos de la sección en parte del capilar [9]. Ninguno de los materiales es capaz de retener una cantidad significativa de humedad terminado el ensayo a estas temperaturas.

Otra observación que merece atención es la diferencia entre la humedad medida para el mismo pirolizado en el instante inicial de cada ensayo. Como se ha discutido al final del apartado 5.3, podría atribuirse bien a la heterogeneidad del material, o bien a un error introducido durante la medida de humedad en el analizador, o incluso a una irregularidad en las condiciones de secado que hubiera permitido una eliminación desigual del sobrenadante. En el siguiente diagrama de barras se representa los valores para el instante inicial de humedad en cada muestra de pirolizado en el que se pueden apreciar estas diferencias.

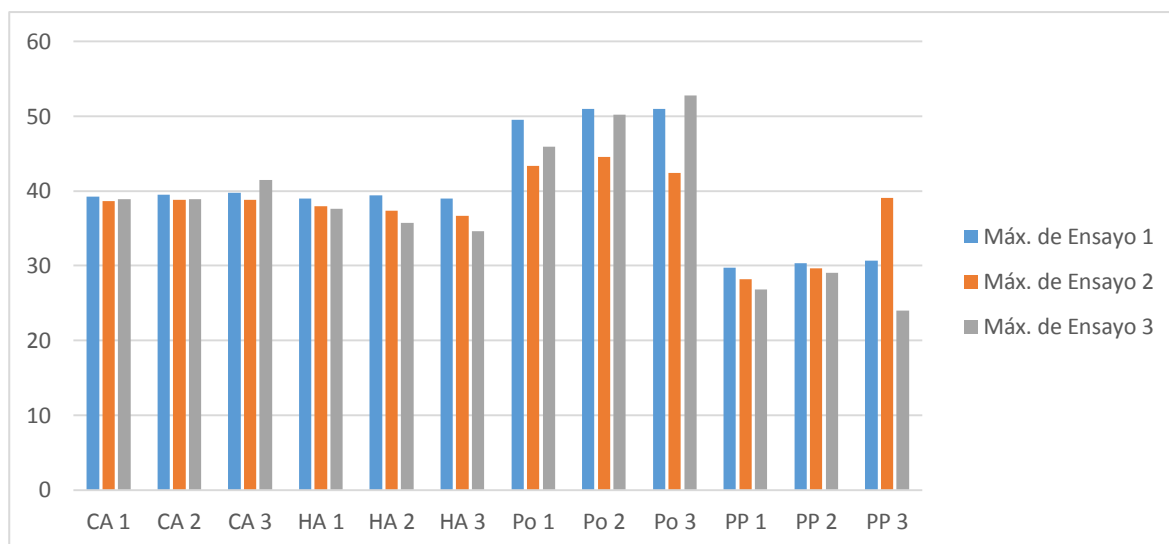


Figura 5.25 Comparativa de la humedad inicial de cada muestra en cada ensayo

Sobre este gráfico, se puede observar que las mayores diferencias en cuanto a la humedad de partida se dan entre las muestras de poda de olivo, especialmente las utilizadas en el ensayo 3 (figuras 5.17, 5.19, 5.21, 5.23), y entre las muestras de pellet de pino, siendo la más notable la correspondiente con la tercera réplica en el segundo ensayo (figura 5.14). En el caso del pellet de pino en la tercera réplica del segundo ensayo, se descarta como un error del experimentador, mientras que en el caso de las diferencias observadas en los valores de humedad correspondientes al tercer ensayo, se mantiene que puedan en su

origen en condiciones ambientales y en las condiciones en que se realizaran los experimentos de determinación del grado de humedad.

Por otro lado, la diferencia observable entre las curvas construidas para las réplicas, en cuanto al contenido de humedad, ponen de manifiesto la variabilidad de la propiedad en un mismo material cuando se trabaja con partículas de tamaño entre 8 y 2mm obtenidas a partir de machaqueo del char. Este proceso puede, potencialmente, producir el colapso de las estructuras capilares, reduciendo la porosidad de manera desigual en la muestra [1], [9].

Realizando cálculos con el software estadístico Statgraphics®, con un nivel de confianza del 95%, sobre los datos del tercer ensayo (el más significativo por los valores de retención de humedad), se encuentra que las curvas de regresión para los valores de las muestras se aproximan a rectas, con valores de p valor inferiores a 0,05. Puesto que el p valor en la tabla anova es inferior a 0,05, hay relación estadísticamente significativa entre el % de humedad y el tiempo al nivel de confianza del 95%. Este cálculo permite estimar valores para las pendientes de cada curva, como se puede ver en los anexos (parámetro “slope”).

En todos los casos se observa que el pirolizado procedente de la poda de olivo ofrece los mejores rangos de retención de humedad, pero que su desempeño es también el más variable de los tres, debido a la falta de homogeneidad y al hecho de que su pirólisis no es tan completa como en los otros casos. Este último hecho, de acuerdo con las temperaturas, tiempos de residencia y lo que figura en el [15] *Guidelines for a sustainable production of biochar*, se debe a que estas condiciones favorecen la generación de aceites, la deposición de cuyos productos ocluyen los centros de adsorción presentes en la superficie del sólido, reduciendo su porosidad y la capacidad de adsorber moléculas polares como el agua [2], [9].

Comparando los resultados reflejados en la tabla 5.31 con las posiciones de cada pirolizado en el diagrama de Krevelen (figura 4.2), se comprueba que, si bien la biomasa procedente de poda de olivo ocupa el primer lugar, el pellet de pino ocupa el segundo (siendo el que peor resultado proporciona). Este resultado puede indicar bien que la relación entre el oxígeno orgánico y el carbono no sea un parámetro determinante en la capacidad de

retención de agua o bien que los pellets de pino sean más ricos en deposiciones de derivados de aceites.

En resumen, a temperaturas superiores de 40°C y 50°C todos los pirolizados trabajan en régimen de desorción, con diferentes pendientes según la génesis, siendo el que más lentamente pierde humedad el proveniente de la poda de olivo. A 20°C todos los pirolizados son capaces de adsorber humedad, mostrando velocidades de desorción lentas, aunque nuevamente el que mejor se comporta es el procedente de la poda de olivo. Este efecto es coherente con la información aportada en la ecuaciones 1 y 2 sobre la variación de la tensión superficial con la temperatura, que a su vez influye en la presión interna de la gota de acuerdo con la ecuación 5 y por tanto condiciona la facilidad para evaporarse de las moléculas.

También se observa que cuanto menor es la temperatura del ensayo, más acusada el efecto de la falta de homogeneidad del pirolizado, no siendo suficiente restringir la fracción analizada mediante tamizado. Este efecto también puede deberse a la manipulación reiterada del material, lo que debido a la fragilidad inherente puede provocar el colapso de las estructuras internas y una oclusión de los centros activos. En cualquier caso, tiene origen en la relación establecida por la ecuación 5 entre presión superficial y radio de las gotas en combinación con la estructura superficial del carbón, esquematizada en la figura 1.3. Cuanto menor sea la temperatura y menor el radio superficial, más difícil es de evaporar el agua [11], [12], [13]; los capilares de la superficie del material presentan variación en los radios, de especial importancia durante los fenómenos de desorción [11] como refleja la histéresis de las isothermas de adsorción del tipo IV y V

*Nota: En la gráfica 5.1 y 5.2 se puede apreciar un error de medición sobre la curva relativa a la muestra (en azul), ya que entre dos medidas consecutivas la masa y la humedad aumentan. Así mismo, se estima que el valor de humedad para la segunda réplica de PO en el ensayo a 50°C (casi la mitad que el de las otras muestras) pueda deberse a un error de lectura de la medida en la báscula.

6 Conclusiones

A la vista de lo expuesto anteriormente, se concluye que:

- ✓ Las operaciones de adecuación de la masa de pirolizado realizadas para obtener una fracción entre 8 y 2 mm, triturado y tamizado, han podido influir negativamente en la homogeneidad de las muestras y en su capacidad de adsorción.
- ✓ El pirolizado analizado se ha obtenido a partir de un tamaño de partícula que, en combinación con una rampa de calentamiento, temperatura y tiempo de residencia determinados, favorecen la formación de aceites y el depósito de los mismos en el interior del pirolizado mediante procesos de craqueo secundario. Este efecto incrementa la densidad de carbono y permite reducir el output de alquitranes, cualificando el material como biochar de acuerdo al estándar EBC, pero reduce la porosidad al ocluirse centros activos que podrían adsorber moléculas polares. Esta conclusión se ve reforzada por los resultados arrojados por el biochar procedente de la poda de olivo, el cual no experimentó una pirólisis completa.
- ✓ En base a lo establecido en el apartado 5.4, se concluye que la biomasa procedente de poda de olivo es la que mejores propiedades muestra para su aplicación dentro de una trampa de humedad o de un filtro de desecación, principalmente debido a una menor pendiente en las curvas de humedad a 20, 30 y 40 °C y un mayor valor de humedad retenida final en el ensayo a 20°C.
- ✓ Sería interesante valorar una biomasa producida en las mismas condiciones y a partir de la misma materia prima, pero a partir de partículas previamente trituradas en el rango 2-8 mm y en presencia de una corriente de gas inerte o CO₂; esto permitiría realizar el experimento sin someter a la masa a procesos de titulación y tamizado que pudieran influir negativamente en su capacidad de adsorción.
- ✓ La velocidad de pérdida de humedad en un pirolizado es inversamente proporcional a la temperatura, afectando también esta magnitud a la línea de tendencia, a menor temperatura, mayor tiempo de permanencia y tendencia más lineal.

7 Lista de referencias

- [1]. *Alario y Franco, Miguel Ángel*. 2006. "El Agua En Que Vivimos". *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Física y Naturales* 100 (1): 157-173.
- [2]. *Ben Driss Alami, S*, Aprovechamiento del hueso de aceituna, biosorción de iones metálicos (2010)
- [3]. *Brewer, Catherine Elizabeth*, "Biochar characterization and engineering" (2012). Graduate Theses and Dissertations. Paper 12284.
- [4]. *Cao, Xinde and Willie Harris*. 2010. "Propiedades Of Dairy Manure Derived Biochar Pertinent To Its Potential Use In Remediation". *Bioresource Technology* 101: 5222-5228.
- [5]. *Gómez Marín, N*, Aplicación de la tecnología de pirólisis para valorización energética de biomasa y producción de biochar como sumidero de carbono (2014)
- [6]. *Gómez Marín, N*, Valorización de biomásas residuales mediante el proceso de pirólisis para la producción de biochar y biocombustibles (2015)
- [7]. Jefatura del Estado,. 2011. *Ley 22/2011, De 28 De Julio, De Residuos Y Suelos Contaminados*.
- [8]. *Mukherjee, A., A.R. Zimmerman, and W. Harris*. 2011. "Surface Chemistry Variations Among A Series Of Laboratory-Produced Biochars". *Geoderma* 163: 247-255.
- [9]. *Pilamonta Mañay, Jorge Vicente*. 2013. "Mejoramiento Del Carbón Activado Contaminado En el Tratamiento De Agua Potable". Doctorado, Univesidad central del Ecuador, Facultad de Ingeniería Química.
- [10]. *Rozada Gómez, F*. Fabricación de adsorbentes a partir de residuos, de difícil gestión. Caracterización, pruebas de adsorción y regeneración, 2005.
- [11]. UV. (2016). *Apuntes de Física y Química III de la Universidad de Valencia*. Disponibles en: <http://www.uv.es/tunon/>
- [12]. UV. (2016). *Apuntes de Química de la Universidad de Valencia*. Disponibles en: <http://www.uv.es/tunon/>
- [13]. UV. (2016). *Apuntes del Máster de Biología de la Universidad de Valencia*. Disponibles en: <http://www.uv.es/tunon/>

- [14]. Varios autores. 2012. "Producción y Consumo sostenibles y Residuos Agrarios", Junta de Extremadura.
- [15]. Varios autores. 2015 "Guidelines for a sustainable production of biochar"
- [16]. <http://www.agroquimica.es/evaluacion-de-la-cascara-de-almendra-como-sustrato-para-pimiento-una-investigacion-de-la-universidad-de-murcia-considera-que-es-un-subproducto-valido-para-cultivos-hidroponicos-en-invernadero>
- [17]. <http://www.european-biochar.org/en/analytical%20methods>
- [18]. <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Planes-y-Programas.aspx#para3>

8 Anexos

8.1 Informe de Statgraphics™ sobre los datos del tercer ensayo

Simple Regression - % humedad vs. tiempo h

Dependent variable: % humedad

Independent variable: tiempo _h_ (PO 3)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	37,1912	0,107422	346,217	0,0000
Slope	-0,11678	0,00403501	-28,9416	0,0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	42,9512	1	42,9512	837,61	0,0000
Residual	0,307668	6	0,051278		
Total (Corr.)	43,2589	7			

Correlation Coefficient = -0,996438

R-squared = 99,2888 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 99,1702 percent

Standard Error of Est. = 0,226447

Mean absolute error = 0,146196

Durbin-Watson statistic = 1,80776 (P=0,2181)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,20574

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad and tiempo _h_. The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad} = 37,1912 - 0,11678 \cdot \text{tiempo_h_}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad and tiempo _h_ at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 99,2888% of the variability in % humedad. The correlation coefficient equals -0,996438, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,226447. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,146196 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file.

Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

Simple Regression - % humedad vs. tiempo h

Dependent variable: % humedad

Independent variable: tiempo _h_ (PO 3)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	37,1912	0,107422	346,217	0,0000
Slope	-0,11678	0,00403501	-28,9416	0,0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	42,9512	1	42,9512	837,61	0,0000
Residual	0,307668	6	0,051278		
Total (Corr.)	43,2589	7			

Correlation Coefficient = -0,996438

R-squared = 99,2888 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 99,1702 percent

Standard Error of Est. = 0,226447

Mean absolute error = 0,146196

Durbin-Watson statistic = 1,80776 (P=0,2181)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,20574

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad and tiempo _h_. The equation of the fitted model is

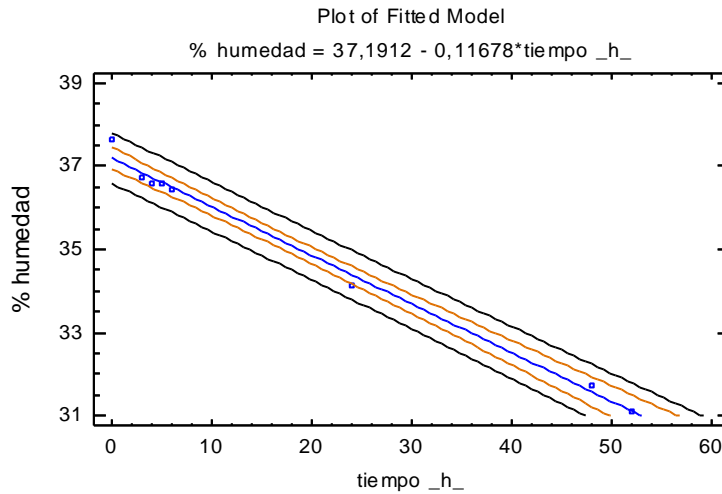
$$\% \text{ humedad} = 37,1912 - 0,11678 \cdot \text{tiempo_h_}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad and tiempo _h_ at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 99,2888% of the variability in % humedad. The correlation coefficient equals -0,996438, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,226447. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,146196 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests

the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.



tiempo_h_1	masa_g_1
0	56,95
6	56,24
24	55,71
48	54,9
120	50,21

Simple Regression - % humedad 1 vs. tiempo h 1

Dependent variable: % humedad_1

Independent variable: tiempo_h_1 (HA 2)

Linear model: $Y = a + b * X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	35,8406	0,427598	83,8184	0,0000
Slope	-0,0798146	0,00726602	-10,9846	0,0016

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	60,3605	1	60,3605	120,66	0,0016
Residual	1,50073	3	0,500244		
Total (Corr.)	61,8612	4			

Correlation Coefficient = **-0,987796**
 R-squared = **97,574** percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 96,7654 percent
 Standard Error of Est. = **0,707279**
 Mean absolute error = **0,453103**
 Durbin-Watson statistic = 2,19142 (P=**0,3296**)
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,155071

The StatAdvisor

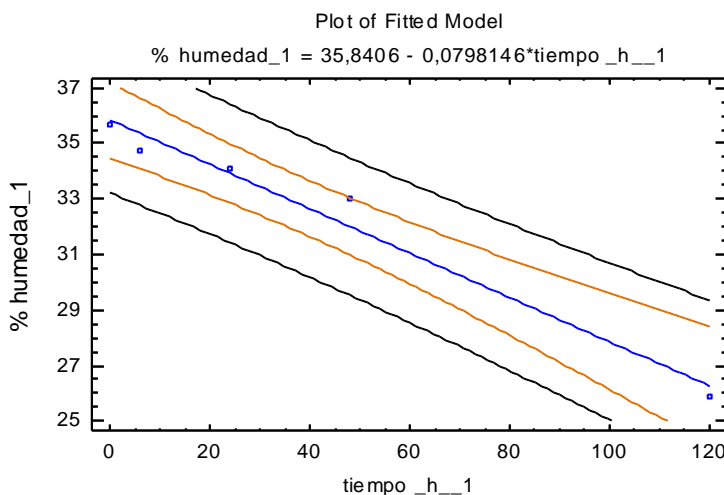
The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_1 and tiempo _h__1. The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad}_1 = 35,8406 - 0,0798146 * \text{tiempo_h_1}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad_1 and tiempo _h__1 at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 97,574% of the variability in % humedad_1. The correlation coefficient equals -0,987796, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,707279. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,453103 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.



Simple Regression - % humedad 2 vs. tiempo h 2

Dependent variable: % humedad_2
 Independent variable: tiempo _h__2 (HA 3)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	35,3914	0,811605	43,6066	0,0005
Slope	-0,129561	0,012263	-10,5652	0,0088

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	137,793	1	137,793	111,62	0,0088
Residual	2,46886	2	1,23443		
Total (Corr.)	140,262	3			

Correlation Coefficient = -0,99116

R-squared = 98,2398 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 97,3597 percent

Standard Error of Est. = 1,11105

Mean absolute error = 0,639935

Durbin-Watson statistic = 2,19356 (P=0,2111)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,26498

The StatAdvisor

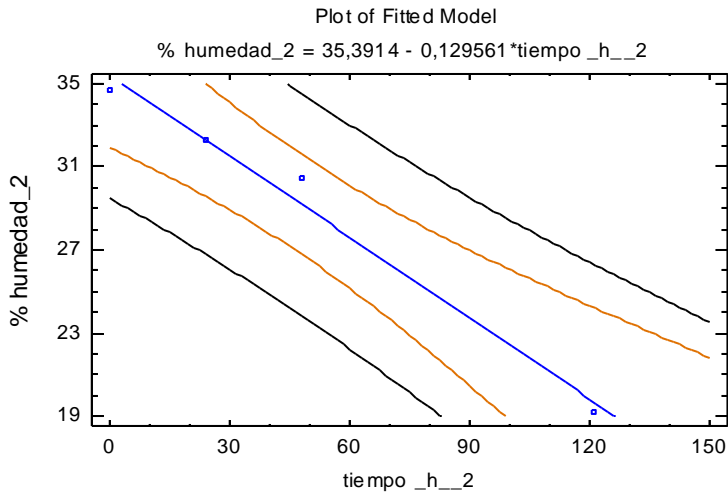
The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_2 and tiempo_h_2. The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad}_2 = 35,3914 - 0,129561 \cdot \text{tiempo}_h_2$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad_2 and tiempo_h_2 at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 98,2398% of the variability in % humedad_2. The correlation coefficient equals -0,99116, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1,11105. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,639935 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.



Simple Regression - % humedad 3 vs. tiempo h 3

Dependent variable: % humedad_3

Independent variable: tiempo_h_3 (CA 1)

Linear model: $Y = a + b * X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	39,1381	0,395956	98,8445	0,0000
Slope	-0,145834	0,00828553	-17,6011	0,0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	272,439	1	272,439	309,80	0,0000
Residual	6,15585	7	0,879408		
Total (Corr.)	278,595	8			

Correlation Coefficient = -0,98889

R-squared = 97,7904 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 97,4747 percent

Standard Error of Est. = 0,937767

Mean absolute error = 0,680284

Durbin-Watson statistic = 1,39544 (P=0,0800)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,191473

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_3 and tiempo_h_3.

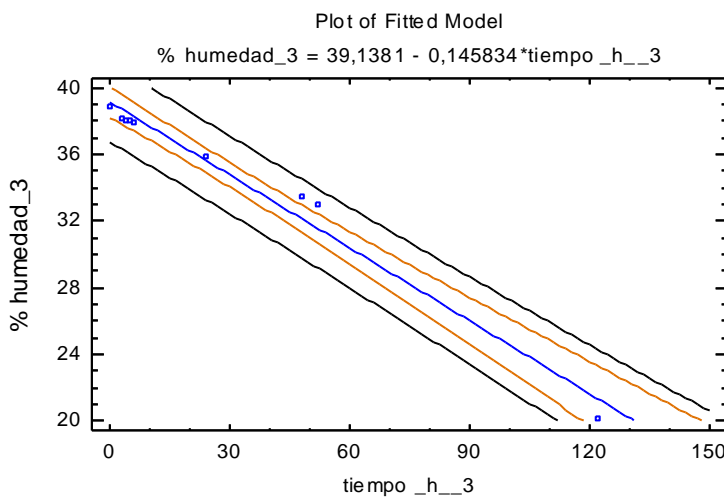
The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad}_3 = 39,1381 - 0,145834 * \text{tiempo_h_3}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad_3 and tiempo_h_3 at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 97,7904% of the variability in % humedad_3. The correlation coefficient equals -0,98889, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,937767. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,680284 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

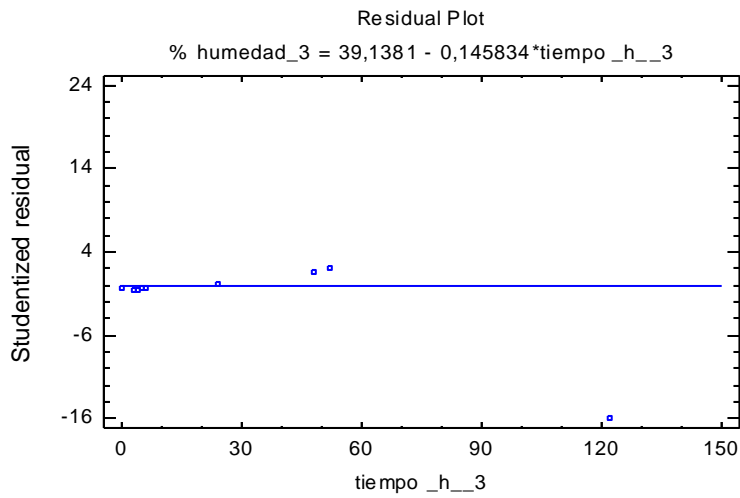


Unusual Residuals

			<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>
8	52,0	33,0514	31,5547	1,49665	2,12
9	122,0	20,2	21,3463	-1,1463	-15,87

The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of % humedad_3 deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there are 2 Studentized residuals greater than 2, one greater than 3. You should take a careful look at the observations greater than 3 to determine whether they are outliers which should be removed from the model and handled separately.



Simple Regression - % humedad 4 vs. tiempo h 4

Dependent variable: % humedad_4

Independent variable: tiempo_h_4

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	38,9874	0,350783	111,144	0,0000
Slope	-0,0577507	0,00583909	-9,89037	0,0022

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	33,234	1	33,234	97,82	0,0022
Residual	1,01925	3	0,339749		
Total (Corr.)	34,2533	4			

Correlation Coefficient = -0,98501

R-squared = 97,0244 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 96,0325 percent

Standard Error of Est. = 0,58288

Mean absolute error = 0,363089

Durbin-Watson statistic = 2,22534 (P=0,3507)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,167976

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_4 and tiempo_h_4.

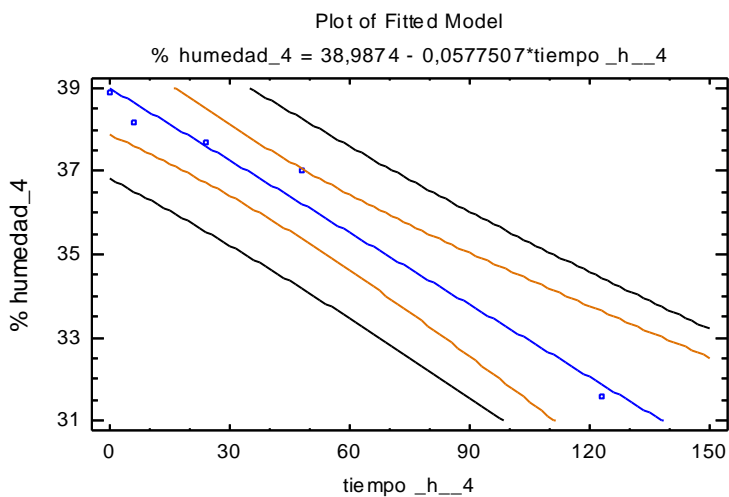
The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad_4} = 38,9874 - 0,0577507 * \text{tiempo_h_4}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad_4 and tiempo_h_4 at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 97,0244% of the variability in % humedad_4. The correlation coefficient equals -0,98501, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,58288. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,363089 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

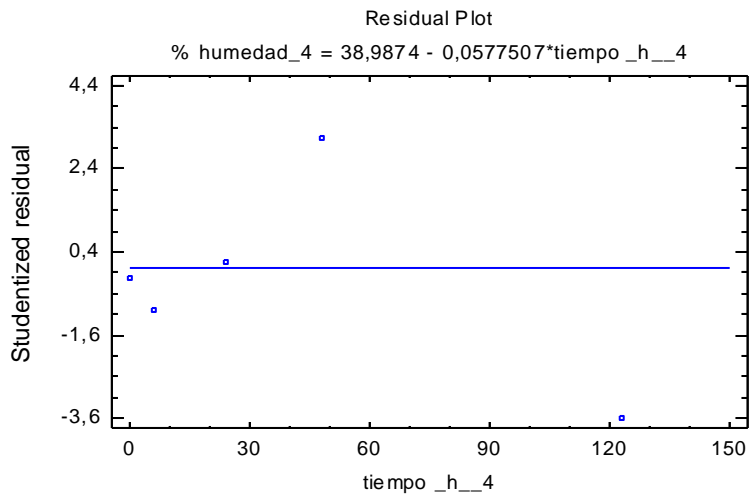


Unusual Residuals

			<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>
4	48,0	37,036	36,2154	0,820599	3,15
5	123,0	31,57	31,8841	-0,314067	-3,57

The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of % humedad_4 deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there are 2 Studentized residuals greater than 3. You should take a careful look at the observations greater than 3 to determine whether they are outliers which should be removed from the model and handled separately.



Simple Regression - % humedad 5 vs. tiempo h 5

Dependent variable: % humedad_5

Independent variable: tiempo_h_5

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	42,4952	0,960714	44,233	0,0005
Slope	-0,133185	0,0142207	-9,3656	0,0112

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	153,472	1	153,472	87,71	0,0112
Residual	3,49936	2	1,74968		
Total (Corr.)	156,972	3			

Correlation Coefficient = -0,988791

R-squared = 97,7707 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 96,6561 percent

Standard Error of Est. = 1,32276

Mean absolute error = 0,832592

Durbin-Watson statistic = 1,98762 (P=0,1245)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,208687

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_5 and tiempo_h_5.

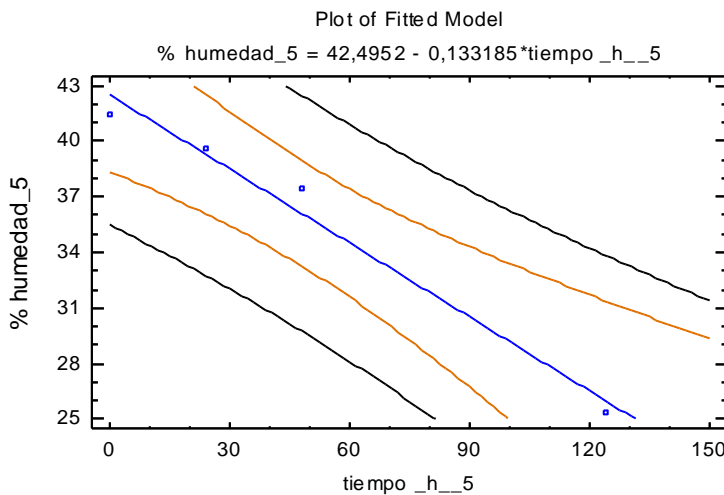
The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad}_5 = 42,4952 - 0,133185 * \text{tiempo_h_5}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad_5 and tiempo_h_5 at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 97,7707% of the variability in % humedad_5. The correlation coefficient equals -0,988791, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1,32276. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,832592 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

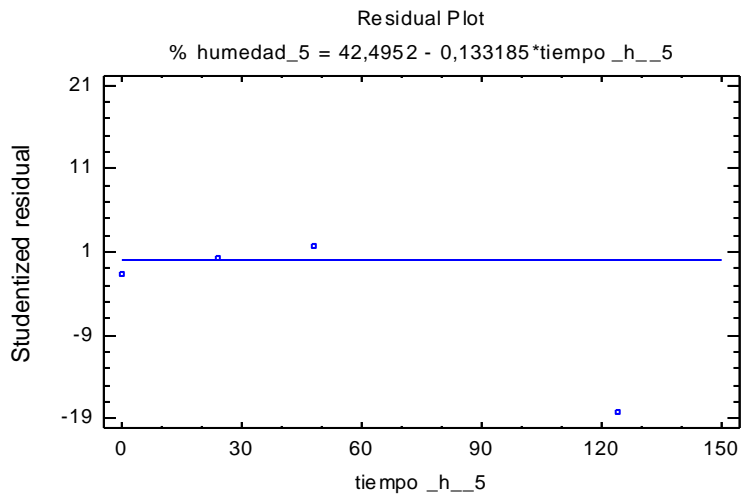


Unusual Residuals

			<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>
4	124,0	25,39	25,9802	-0,590249	-18,16

The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of % humedad_5 deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there is one Studentized residual greater than 3. You should take a careful look at the observations greater than 3 to determine whether they are outliers which should be removed from the model and handled separately.



Simple Regression - % humedad 6 vs. tiempo h 6

Dependent variable: % humedad_6

Independent variable: tiempo_h_6

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	37,4254	2,77613	13,4812	0,0000
Slope	-0,0675773	0,0479866	-1,40825	0,1681

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	319,381	1	319,381	1,98	0,1681
Residual	5475,53	34	161,045		
Total (Corr.)	5794,91	35			

Correlation Coefficient = -0,234764

R-squared = 5,51139 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 2,73232 percent

Standard Error of Est. = 12,6904

Mean absolute error = 11,8151

Durbin-Watson statistic = 0,152176 (P=0,0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,880087

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_6 and tiempo_h_6.

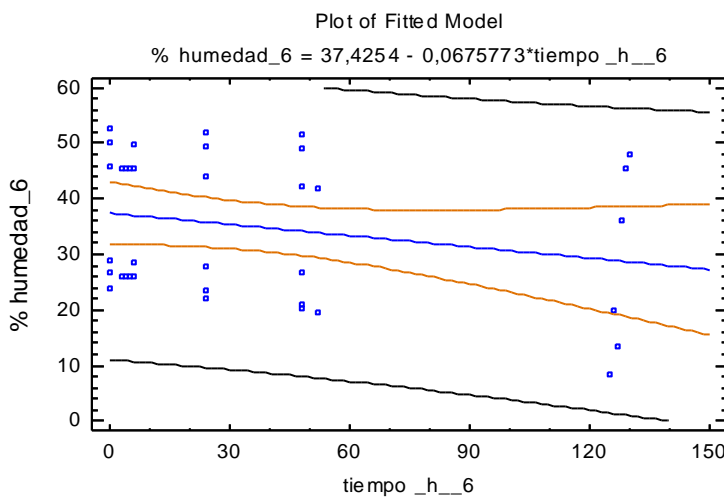
The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad}_6 = 37,4254 - 0,0675773 * \text{tiempo_h_6}$$

Since the P-value in the ANOVA table is greater or equal to 0,05, there is not a statistically significant relationship between % humedad_6 and tiempo_h_6 at the 95,0% or higher confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 5,51139% of the variability in % humedad_6. The correlation coefficient equals -0,234764, indicating a relatively weak relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 12,6904. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 11,8151 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is less than 0,05, there is an indication of possible serial correlation at the 95,0% confidence level. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern that can be seen.

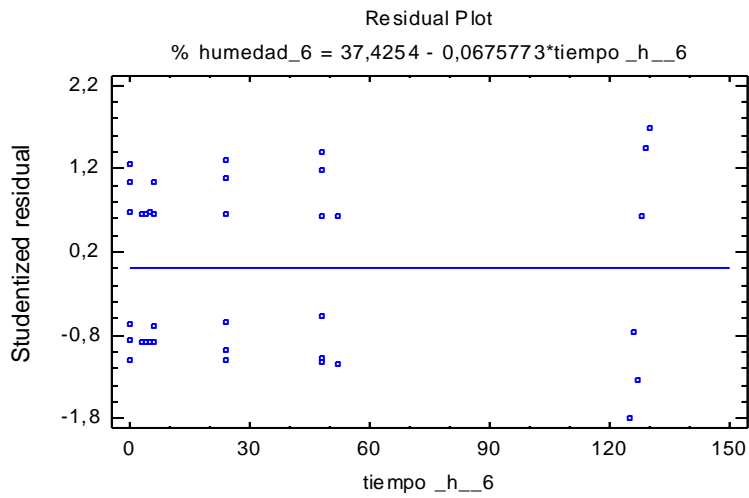


Unusual Residuals

			<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>

The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of % humedad_6 deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there are no Studentized residuals greater than 2.



Simple Regression - % humedad 7 vs. tiempo h 7

Dependent variable: % humedad_7

Independent variable: tiempo_h_7

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	29,3215	0,402682	72,8155	0,0000
Slope	-0,0710103	0,00656842	-10,8109	0,0017

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	52,7886	1	52,7886	116,87	0,0017
Residual	1,355	3	0,451667		
Total (Corr.)	54,1436	4			

Correlation Coefficient = -0,987408

R-squared = 97,4974 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 96,6632 percent

Standard Error of Est. = 0,672062

Mean absolute error = 0,439171

Durbin-Watson statistic = 2,08011 (P=0,2773)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,117668

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_7 and tiempo_h_7.

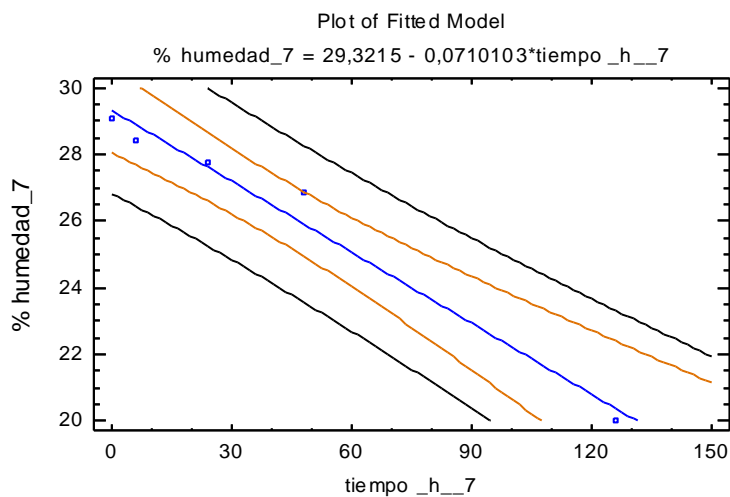
The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad}_7 = 29,3215 - 0,0710103 * \text{tiempo_h_7}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad_7 and tiempo_h_7 at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 97,4974% of the variability in % humedad_7. The correlation coefficient equals -0,987408, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,672062. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,439171 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

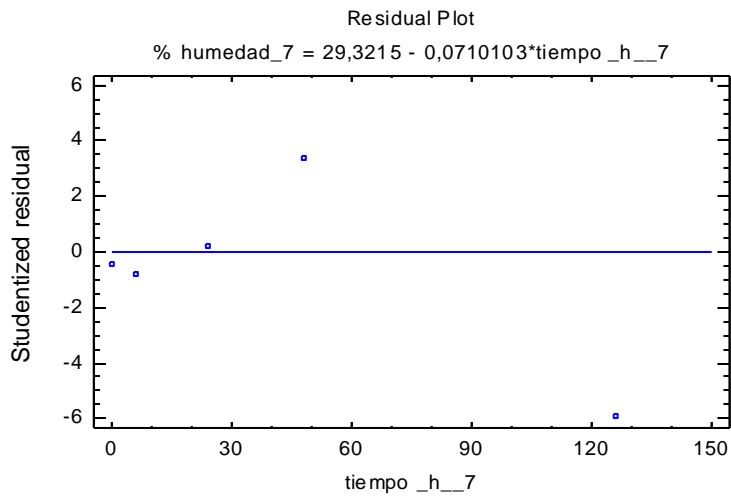


Unusual Residuals

			<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>
4	48,0	26,8701	25,913	0,957159	3,37
5	126,0	20,0045	20,3742	-0,36969	-5,93

The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of % humedad_7 deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there are 2 Studentized residuals greater than 3. You should take a careful look at the observations greater than 3 to determine whether they are outliers which should be removed from the model and handled separately.



Simple Regression - % humedad_8 vs. tiempo_h_8

Dependent variable: % humedad_8

Independent variable: tiempo_h_8

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	24,2653	0,363852	66,6901	0,0002
Slope	-0,0836331	0,00527807	-15,8454	0,0040

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	63,7112	1	63,7112	251,08	0,0040
Residual	0,507503	2	0,253751		
Total (Corr.)	64,2187	3			

Correlation Coefficient = -0,996041

R-squared = 99,2097 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 98,8146 percent

Standard Error of Est. = 0,503737

Mean absolute error = 0,304375

Durbin-Watson statistic = 2,40896 (P=0,3462)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,325471

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_8 and tiempo_h_8.

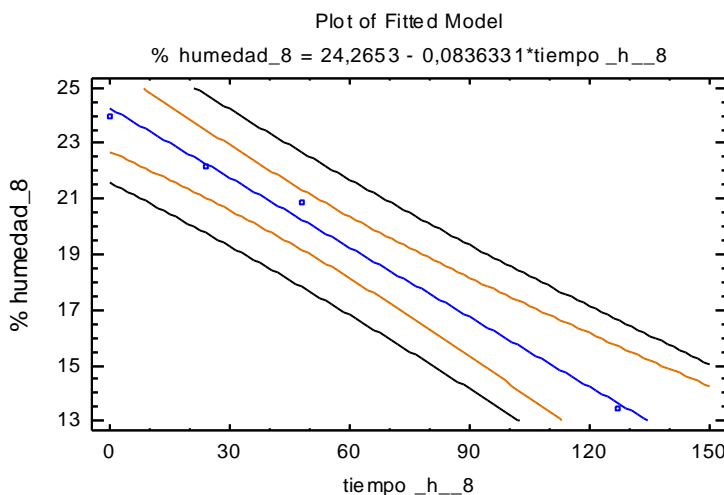
The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad_8} = 24,2653 - 0,0836331 * \text{tiempo_h_8}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad_8 and tiempo_h_8 at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 99,2097% of the variability in % humedad_8. The correlation coefficient equals -0,996041, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,503737. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,304375 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

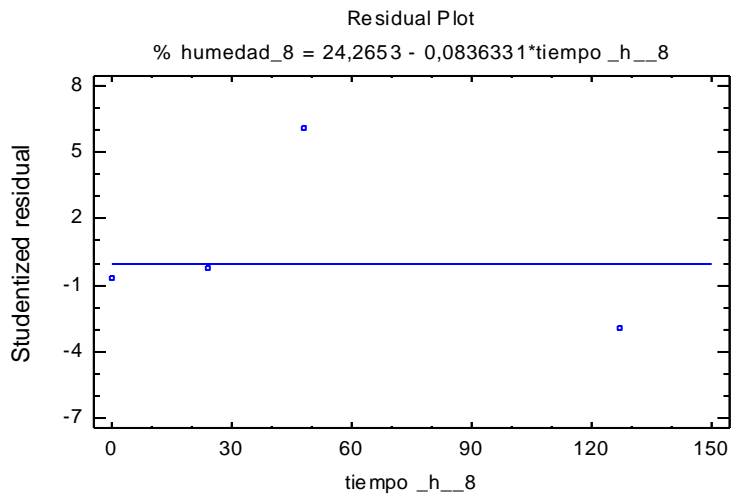


Unusual Residuals

			<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>
3	48,0	20,8597	20,2509	0,608751	6,12
4	127,0	13,4363	13,6439	-0,207626	-2,93

The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of % humedad_8 deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there are 2 Studentized residuals greater than 2, one greater than 3. You should take a careful look at the observations greater than 3 to determine whether they are outliers which should be removed from the model and handled separately.



Simple Regression - % humedad_9 vs. tiempo_h__9

Dependent variable: % humedad_9

Independent variable: tiempo_h__9

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	45,8439	0,0259591	1766,0	0,0000
Slope	-0,0750614	0,000524406	-143,136	0,0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	78,6199	1	78,6199	20487,92	0,0000
Residual	0,0268616	7	0,00383738		
Total (Corr.)	78,6468	8			

Correlation Coefficient = -0,999829

R-squared = 99,9658 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 99,961 percent

Standard Error of Est. = 0,0619466

Mean absolute error = 0,0426737

Durbin-Watson statistic = 2,2058 (P=0,4838)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,150893

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between % humedad_9 and tiempo_h__9.

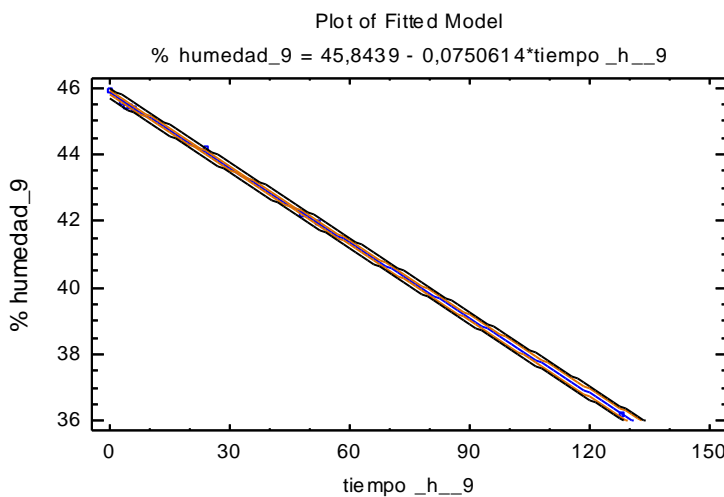
The equation of the fitted model is

$$\% \text{ humedad}_9 = 45,8439 - 0,0750614 * \text{tiempo_h_9}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between % humedad_9 and tiempo_h_9 at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 99,9658% of the variability in % humedad_9. The correlation coefficient equals -0,999829, indicating a relatively strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,0619466. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,0426737 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.



Unusual Residuals

			<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>
6	24,0	44,1631	44,0424	0,120685	3,07

The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of % humedad_9 deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there is one Studentized residual greater than 3. You should take a careful look at the observations greater than 3 to determine whether they are outliers which should be removed from the model and handled separately.

