



## **ESTRATEGIA DE VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE BIOMASA MEDIANTE IMPREGNACIÓN PREVIA CON NÍQUEL. ESTUDIO PRELIMINAR.**

**Iáñez Rodríguez, I., Martín-Lara, M.A., Blázquez García, G., Calero de Hoces, M.**

**Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Granada**

### **1. Introducción**

Los métodos termoquímicos de conversión de biomasa se pueden dividir en tres grupos principales: combustión, gasificación y pirólisis. La combustión es una reacción de oxidación de los componentes de la biomasa a alta temperatura y en presencia de una cantidad de oxígeno suficiente para producir la oxidación total de los componentes de la biomasa, de la que se obtiene energía en forma de calor y dióxido de carbono, agua y cenizas como productos de la reacción. Se trata del proceso más difundido al ser técnicamente más sencillo. Sin embargo, la eficiencia global de generación de calor es baja. La gasificación se lleva a cabo, como la combustión a altas temperaturas, en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno, generalmente utilizando aire como agente gasificante y el producto principal es el gas de gasificación o gas de síntesis que está compuesto fundamentalmente por CO e hidrógeno. Por su parte, la pirólisis se realiza en ausencia de oxígeno y dependiendo de la temperatura y tiempo de proceso genera como productos principales carbón, aceite pirolítico (conocido como bio-aceite o alquitrán) y/o gases. El aceite pirolítico es viscoso y químicamente muy complejo (Elías, 2005).

Las principales ventajas de estos métodos para la conversión energética de la biomasa con respecto a otros métodos de conversión, tales como las tecnologías de conversión bioquímicas son la materia prima usada. Todos los residuos de origen vegetal se pueden convertir en productos de valor añadido tales como combustibles para el transporte (diesel), hidrógeno, metano, gas de síntesis y productos químicos. Sin embargo, el coste de la limpieza de los productos gaseosos (Shen et al. 2013) y el secado de la biomasa (Lomas et al. 2001) son los principales inconvenientes.

En lo que respecta a la gasificación, existe poca bibliografía sobre el uso de catalizadores de níquel en catálisis primaria generados in-situ. La mayoría de la bibliografía acerca de la limpieza del gas obtenido en la gasificación de biomasa se centra en catalizadores comerciales que emplean un metal con propiedades catalíticas para hidrogenación, como el níquel, sobre un soporte sólido como la alúmina, para catálisis secundaria (post-gasificación) (Chan et al. 2014). De este modo, se ha comprobado una reducción en la generación de alquitrán durante la gasificación de biomasa cuando se emplean catalizadores de níquel mejorando significativamente la calidad del gas producido (Devi et al., 2002). Actualmente, se está investigando sobre el uso del char y/o cenizas generadas durante el propio proceso de gasificación, como material de bajo precio para ser usado como soporte de níquel en la preparación de catalizadores alta actividad en la eliminación de la fracción de alquitranes (Shen et al. 2014). En este sentido, el objetivo global de este trabajo es estudiar, de forma preliminar, el efecto de la presencia de níquel en la descomposición térmica de residuos biomásicos mediante termogravimetría. Para ello se analizará la posibilidad de obtener un catalizador de níquel in situ previa impregnación con níquel del sólido a valorizar energéticamente.



## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Materiales

**Ramón (R):** residuo de la poda del olivar, obtenido de una plantación de olivos situada en la provincia de Jaén. Este material es muy heterogéneo y contiene tanto las ramas como hojas de los olivos. Con el fin de homogeneizar la muestra, la poda de olivo se molió en un molino de cuchillas marca IKA MF-10, y se tamiza en una tamizadora de alta vibración, marca CISA, eligiendo la fracción <2 mm.

**Ramón impregnado de Ni (R-Ni):** para los ensayos realizados con ramón del olivo impregnado con Ni, éste se ha preparado introduciendo un peso conocido de ramón en un vaso termostatzado conteniendo una disolución de metal. Las condiciones utilizadas han sido una concentración inicial de metal de 100 mg/L y una concentración de sólido de 10 g/L. La disolución con el sólido se mantiene en agitación durante 24 h. Finalizado este tiempo, se filtra el sólido y se seca en estufa de calefacción a 40 °C, hasta pesada constante. La fase líquida se analiza, junto con una muestra de la disolución original, mediante espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro AAnalyst 200 de Perkin-Elmer.

El cálculo de la cantidad de metal retenida por el sólido se realiza mediante la siguiente expresión:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m}$$

Donde q son los mg de metal retenido por g de sólido; C<sub>i</sub> y C<sub>f</sub> son las concentraciones iniciales y finales de metal en la disolución en mg/L; m es la concentración de sólido en g/L.

La cantidad de níquel retenida por el ramón en este trabajo ha sido de 5,47 mg/g.

### 2.2. Caracterización físico-química de los materiales

#### 2.2.1. Análisis granulométrico

Para el análisis granulométrico, el ramón del olivo, previamente triturado en un molino de cuchillas, se tamiza en una tamizadora de alta vibración utilizando tamices normalizados A.S.T.M. de la marca CISA.

#### 2.2.2. Análisis inmediato

Un análisis inmediato o próximo se define por ASTM, como la determinación por métodos estándares de la humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas. El contenido en humedad se determina según establece la norma UNE-EN-3 14774 utilizando un horno de secado con una temperatura de 105 ± 2°C. El contenido en cenizas se determina según la norma UNE-EN 14775, que se utiliza para biocombustibles sólidos. El contenido en volátiles se determina siguiendo el procedimiento indicado en la norma UNE-EN 15148, aplicable a biocombustibles sólidos. Finalmente, el contenido en carbono fijo se determina por diferencia con el resto de componentes.



### **2.2.3. Análisis elemental**

El análisis elemental de muestras secas de los sólidos, se realiza utilizando un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS, que permite realizar la determinación simultánea del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. El contenido en oxígeno se determina por diferencia.

### **2.2.4. Densidad real y densidad aparente**

La densidad real se determinó mediante un equipo ACCUPYC II 1340 con un total de 10 purgas y 10 ciclos, utilizando como gas el Helio y a una temperatura de 27 °C. La densidad aparente se determina de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 15103.

### **2.2.5. Poder calorífico**

La determinación del poder calorífico superior se realizó mediante una bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02, de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 14918:2011.

### **2.2.6. Análisis FTIR/Infrarrojos**

El análisis infrarrojo se realizó con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum-65, en el rango de 4000–400 cm<sup>-1</sup>.

## **2.3. Ensayos termogravimétricos**

Los ensayos realizados para el estudio de la descomposición térmica de los diferentes materiales se han llevado a cabo mediante análisis termogravimétrico, utilizando una termobalanza de Perkin-Elmer modelo STA 6000.

En este estudio, se han realizado experimentos de termogravimetría, con los dos materiales (ramón y ramón impregnado de Ni). Se ha utilizado aproximadamente unos 25 mg de muestra, con una velocidad de calefacción de 10 °C/min y en atmósferas inerte de nitrógeno y oxidante (20 % de O<sub>2</sub>). El flujo total de gas en todos los casos fue de 20 mL/min y el rango de temperaturas de 30 a 800°C.

También se han realizado ensayos de pirólisis en un pirolizador/gasificador de laboratorio. Este equipo permite trabajar en condiciones de atmósfera inerte, introduciendo N<sub>2</sub> antes de comenzar el ensayo para asegurarse la ausencia completa de oxígeno en la cámara de calentamiento. Se han utilizado aproximadamente unos 50 g de muestra, y unas condiciones de operación similares a las empleadas en la termobalanza. Los gases obtenidos durante el ensayo se han enfriado para recoger el tar y se ha determinado el rendimiento en char mediante pesada del sólido obtenido tras el ensayo, el rendimiento en tar mediante pesada de los condensables obtenidos en el enfriamiento del gas y, por diferencia, el rendimiento en gases.



### 3. Discusión de resultados

#### 3.1. Caracterización físico-química

En la Tabla 1 se resumen las principales características físico-químicas del ramón del olivo utilizado en este trabajo.

Tabla 1: Principales características físico-químicas del ramón del olivo.

		Tamaño, mm	Masa, %
<b>Granulometría</b>		$x > 2,00$	0,00
		$2,00 > x > 1,40$	10,01
		$1,40 > x > 1,00$	52,61
		$1,00 > x > 0,710$	17,75
		$0,710 > x > 0,500$	12,98
		$0,500 > x > 0,355$	4,20
		$0,355 > x > 0,250$	1,74
	$0,250 > x$	0,71	
<b>Humedad, %</b>		6,72	
<b>Análisis Elemental, %</b>	C	51,16	
	H	6,70	
	N	1,12	
	S	-	
	O	41,02	
<b>Análisis próximo, %</b>	Humedad	3,80	
	Volátiles	72,62	
	Carbono fijo	21,89	
	Cenizas	1,69	
<b>Densidad real, g/cm<sup>3</sup></b>		1,158	
<b>PCS, MJ/kg</b>		19,83	

Se observa que el sólido presenta un alto contenido en partículas de tamaño comprendido entre 1,40 y 1,00 mm (52,61 %), mientras que el contenido en finos (partículas de tamaño inferior a 0,250 mm) es prácticamente despreciable. La mayor parte del sólido tiene un tamaño comprendido entre 0,500 y 2,00 mm (93,35 %). Estos resultados muestran que, inicialmente, este sólido tiene una distribución de tamaño de partículas que podría permitir su uso directo como combustible en la mayoría de las tecnologías disponibles.



El análisis elemental del ramón del olivo es similar al de otros residuos lignocelulósicos (Sebastián Nogues et al., 2010; Dionisio, 2012; Gu et al., 2013; Ceylan and Topçu, 2014). Está compuesto principalmente por carbono y oxígeno. El contenido en nitrógeno es bajo y tiene una cantidad despreciable de azufre. El bajo contenido en azufre es muy importante desde el punto de vista medioambiental, puesto que la emisión de  $\text{SO}_2$  sería menor que si se usaran otros combustibles convencionales. En lo que respecta al contenido de humedad del ramón del olivo es bajo, lo que facilita la utilización del sólido ya que no requiere un secado previo antes de su utilización.

Los resultados del análisis inmediato del ramón del olivo, son similares al de otros residuos biomásicos agrícolas y forestales, como se ha indicado antes, lo que lo hace adecuado para su uso en técnicas de valorización energética (Haykiri-Acma et al., 2010; Calero et al., 2013; Martín-Lara et al., 2013; Liang et al., 2014; Ma et al., 2015). Además, el bajo porcentaje de cenizas, indica que la fracción de inertes en la biomasa es baja, lo que aumenta la energía disponible y reduce el residuo o subproducto final que queda.

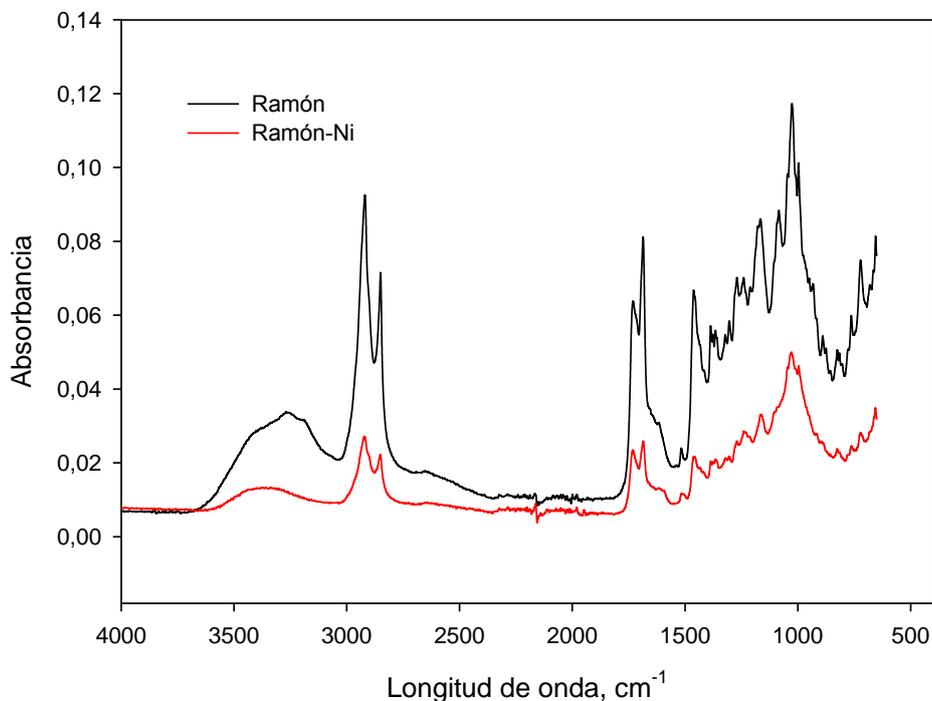
Los valores de densidad real y densidad aparente obtenidos son muy similares a los de otros residuos biomásicos.

Finalmente, el poder calorífico superior del ramón del olivo es similar al de otros residuos biomásicos y puede considerarse adecuado para usar este material como combustible (Blázquez et al., 2014).

### **3.2. Análisis FTIR**

El estudio de los espectros de infrarrojos permite identificar los principales grupos funcionales presentes en el sólido, y relacionarlos con las distintas etapas implicadas en el proceso de descomposición térmica. En este sentido, se determinó el espectro de IR del ramón natural y el ramón impregnado de metal (Ni). Este estudio permite determinar si se producen diferencias en el comportamiento del proceso de descomposición térmica y en la estructura final de las diferentes muestras, causadas por la presencia del metal y si existe un efecto particular atribuible al metal.

En la Figura 1 se representan el espectro FTIR para el ramón del olivo natural (R) e impregnado de níquel (R-Ni). Se observan los picos característicos para este tipo de material, poniéndose de manifiesto el gran número de grupos funcionales que presenta el ramón del olivo. En la Tabla 2 se recogen las posiciones de los picos encontrados,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), junto con la identificación de los mismos (Saygideger et al., 2005; Zheng et al., 2015; Zhao et al., 2016).



**Figura 1: Espectros IR del ramón natural y del ramón impregnado de níquel.**

Las bandas que experimentan cambios significativos son las correspondientes a 3268,2 ( $69,1 \text{ cm}^{-1}$ ), 2919,3 ( $2,2 \text{ cm}^{-1}$ ), 1516,9 ( $2,2 \text{ cm}^{-1}$ ), desapareciendo el pico a 1084,4  $\text{cm}^{-1}$ , y la mayoría de los inferiores a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Este hecho pone de manifiesto la involucración de estos grupos funcionales en el proceso de retención del níquel por el sólido, que podría producirse preferentemente por la unión del metal mediante adsorción o intercambio iónico. También se pone de manifiesto que la banda de absorción disminuye considerablemente tras el proceso de retención del metal, lo que podría indicar que el metal de alguna manera impide la libre vibración del grupo interviniente.



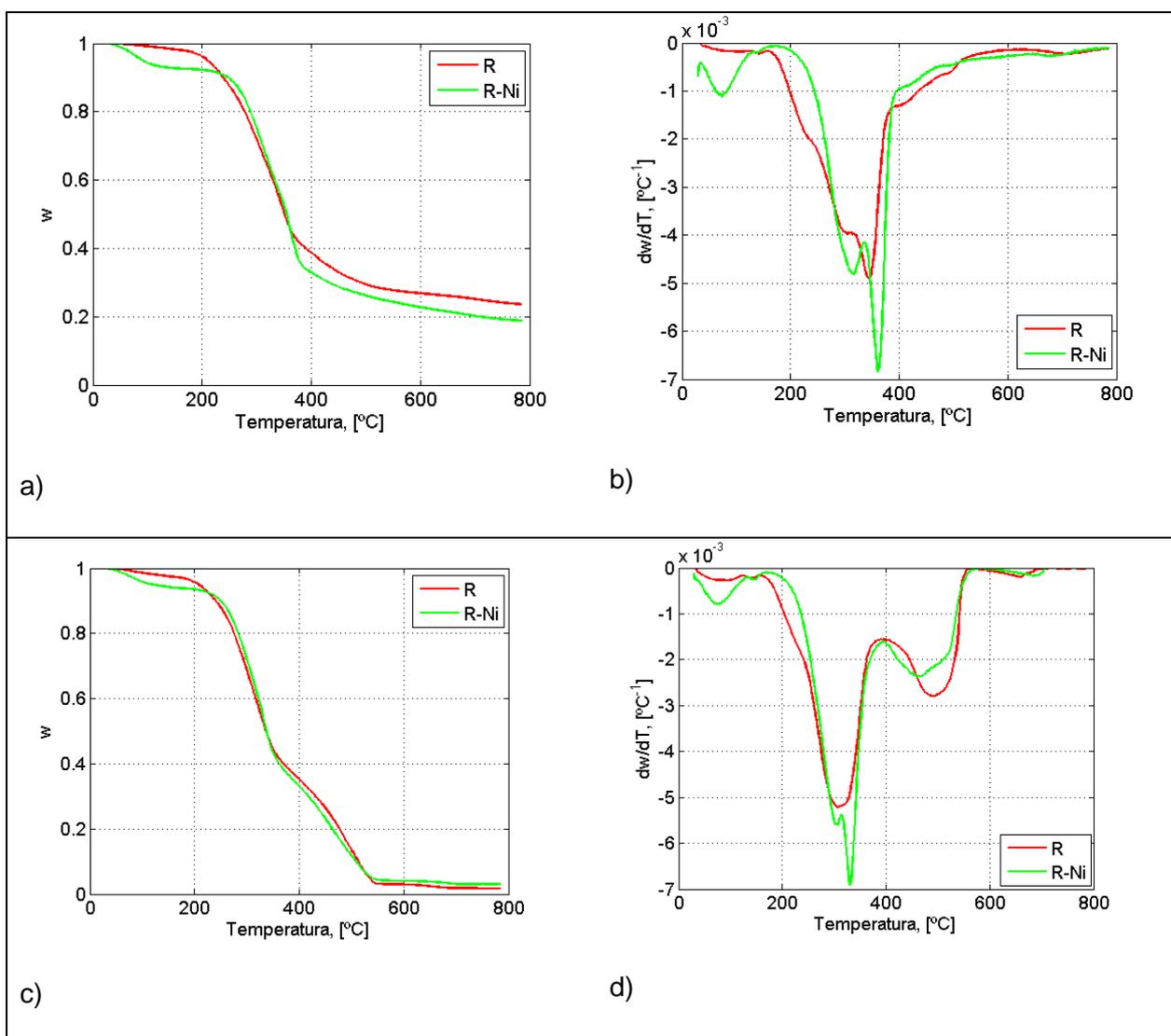
**Tabla 2: Posición de vibración de los picos más representativos encontrados en el análisis infrarrojo del ramón natural e impregnado de Ni.**

R cm <sup>-1</sup>	R-Ni cm <sup>-1</sup>	Grupos Funcionales
3268,2	3337,1	O-H en compuestos poliméricos
2919,3	2921,5	C-H alifáticos simétricos
2850,1	2851,1	C-H alifáticos asimétricos
1730,7	1731,5	Estiramiento de C=O en aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos
1686,2	1685,8	Vibración de grupo aromático en lignina, estiramiento C=O
1516,9	1514,7	Vibración de grupo aromático en lignina
1461,9	1460,9	Deformación C-H en -CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub> - y el grupo metoxi (O-CH <sub>3</sub> ) de la estructura de la lignina
1386,6	1386,0	
1376,7	1376,0	COO-, deformación C-H en celulosa y hemicelulosa
1365,0	1365,2	
1321,8	1321,0	
1304,3	1304,5	Vibración C-H en carbohidratos, anillos siringil y guaiacil
1269,9	1269,5	
1240,3	1239,0	Anillo siringil y estiramiento C-O en lignina y xilano
1165,7	1164,2	Vibración C-O-C en celulosa y hemicelulosa
1084,4		Enlaces aromáticos y estiramiento C-O
1026,4	1028,3	Deformación C-H n aromáticos, deformación C-O en alcoholes primarios y estiramiento C=O (no conjugado)
997,2		
932,6	996,7	C-C en alcanos y cicloalcanos; C-H en anillos aromáticos
890,1		
825,3	825,5	Deformación C-H en celulosa y hemicelulosa
815,5		
763,2		
722,0	721,5	C-H de núcleos aromáticos

### 3.3. Análisis termogravimétrico.

#### 3.3.1. Ensayos en termobalanza

A continuación se ha estudiado la degradación térmica del ramón del olivo y del ramón del olivo impregnado de níquel, en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante (20 % O<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub>) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2 así como en las Tablas 3, 4 y 5.



**Figura 2: Curvas características de pérdida de masa y de velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura para el ramón nativo e impregnado de níquel y plomo en atmósfera inerte de nitrógeno (figuras a y b) y en atmósfera oxidante (relación molar O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> de 1:4) (figuras c y d).**

Como se muestra en la Figura 2, todas las curvas tienen una forma similar. La mayor pérdida de masa se produce, en atmósfera inerte, en el intervalo de temperaturas que va desde 150 a 400 °C, aproximadamente y, en atmósfera oxidante, en torno a 150-480 °C. Si se comparan más detenidamente los dos sólidos se observa cómo, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante, el ramón nativo inicialmente (por debajo de 400 °C) se descompone a una temperatura inferior y a una velocidad también menor (los picos de las curvas DTG se hacen más evidentes con la presencia de metal). Además, en las curvas DTG puede comprobarse que la muestra impregnada de níquel presenta la máxima velocidad de volatilización. Esto es, la presencia de níquel en la muestra incrementa la velocidad de pérdida de masa de los componentes principales del ramón (hemicelulosa, celulosa y lignina). También se observa cómo, en la curva TG de descomposición térmica pirolítica, a temperaturas superiores a 360 °C, la volatilización de



compuestos puede ser mejorada impregnando el ramón con níquel. Por tanto, hay una mayor emisión de volátiles y, en consecuencia, una mayor pérdida de masa en la muestra de ramón impregnada de níquel.

**Tabla 3: Algunos parámetros característicos de las curvas de pérdida de masa (TG) en atmósfera inerte de nitrógeno para las dos muestras de ramón estudiadas en este trabajo (nativo e impregnado de níquel).**

Muestra	T <sup>a</sup> velocidad de pérdida de masa máxima, °C	T <sup>a</sup> de ruptura, °C	T <sup>a</sup> inicial de formación de char, °C	Rendimiento inicial de char, %	Rendimiento final de char, %
<b>R</b>	347	200	600	40,62	23,58
<b>R-Ni</b>	364	230	550	32,90	18,77

**Tabla 4: Parámetros característicos de las curvas de pérdida de masa (TG) y velocidad de pérdida de masa (DTG) en atmósfera inerte de nitrógeno para las dos muestras de ramón estudiadas en este trabajo (nativo e impregnado de níquel).**

		<b>R</b>	<b>R-Ni</b>
<b>Primera etapa de descomposición (Humedad superficial)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	30,92	29,94
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	128,95	134,54
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	108,95	75,73
	<b>W<sub>volatilizado</sub> (%)</b>	1,4	7,0
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	-0,00019	-0,00112
<b>Segunda etapa de descomposición (Humedad de equilibrio)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	128,95	134,54
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	157,39	173,10
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	140,76	141,69
	<b>W<sub>volatilizado</sub></b>	0,6	0,5
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	-0,00023	-0,00020
<b>Tercera etapa de descomposición (Hemicelulosa)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	157,39	173,10
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	310,84	337,94
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	305,77	314,6
	<b>W<sub>volatilizado</sub></b>	30,4	34,5
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	-0,00399	-0,00478
<b>Cuarta etapa de descomposición (Celulosa)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	310,84	337,94
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	392,59	402,04
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	346,74	363,83
	<b>W<sub>volatilizado</sub></b>	28,0	25,4
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	-0,00499	-0,00685



Tabla 5: Parámetros característicos de las curvas de pérdida de masa (TG) y velocidad de pérdida de masa (DTG) en atmósfera oxidante (relación molar O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 1:4) para las dos muestras de ramón estudiadas en este trabajo (nativo e impregnado de níquel).

		R	R-Ni
<b>Primera etapa de descomposición (Humedad superficial)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	31,58	28,87
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	124,27	134,22
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	93,91	75,99
	<b>W<sub>volatilizado</sub> (%)</b>	1,9	5,4
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	-0,00028	-0,00079
<b>Segunda etapa de descomposición (Humedad de equilibrio)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	124,27	134,22
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	159,81	170,38
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	143,15	146,11
	<b>W<sub>volatilizado</sub></b>	0,7	0,7
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	-0,00024	-0,00026
<b>Tercera etapa de descomposición (Hemicelulosa)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	ND	170,38
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	ND	310,05
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	ND	304,35
	<b>W<sub>volatilizado</sub></b>	ND	27,4
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	ND	-0,00558
<b>Cuarta etapa de descomposición (Celulosa)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	159,81	310,05
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	387,26	390,72
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	307,03	333,95
	<b>W<sub>volatilizado</sub></b>	60,2	32,0
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	-0,00524	-0,00691
<b>Quinta etapa de descomposición (Volatilización del char)</b>	<b>T<sub>i</sub>, °C</b>	387,26	390,72
	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	558,40	581,63
	<b>T<sub>máx</sub>, °C</b>	489,78	462,17
	<b>W<sub>volatilizado</sub></b>	34,1	30,5
	<b>(dw/dT)<sub>máx</sub>, °C<sup>-1</sup></b>	-0,00281	-0,00236

En las Tabla 4 y 5 se muestra de forma cuantitativa la influencia del metal sobre los principales parámetros característicos de las curvas TG y DTG. Tanto la temperatura de descomposición inicial (T<sub>i</sub>) y las temperaturas de pico (T<sub>max</sub>) fueron superiores al impregnar las muestras con níquel, aumentando además la velocidad de pérdida de masa máxima. Por otra parte, en la Tabla 3 se presentan los datos relativos al rendimiento a char en atmósfera inerte de nitrógeno de los dos sólidos.

Estos resultados están de acuerdo con los resultados publicados por otros autores que han estudiado la descomposición térmica de diversos residuos sólidos, tanto en atmósfera inerte como oxidante y en presencia de distintos metales (Shen et al., (2014); Shen et al., (2015); Paduraru et al., (2015); Liu et al., (2016)).

### 3.3.2. Ensayos en un reactor de pirólisis a escala de laboratorio

Después del estudio realizado en la termobalanza, se realizó un ensayo en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>, con el ramón nativo y el ramón impregnado de níquel, en un reactor de



pirolisis a escala de laboratorio. Se han utilizado unas condiciones similares a las empleadas en termobalanza. Los gases obtenidos durante el ensayo se han enfriado para recoger el tar y se ha determinado el rendimiento en char mediante pesada del sólido obtenido tras el ensayo, el rendimiento en tar mediante pesada de los condensables obtenidos en el enfriamiento del gas y, por diferencia, el rendimiento en gases. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos en los tres ensayos.

**Tabla 6: Rendimiento en char, tar y gases del proceso de pirolisis del ramón nativo e impregnado de níquel.**

Material	% Char	% Tar	% Gases
R	36,50	31,34	32,16
R-Ni	29,24	28,54	42,22

Se observa que, la presencia de níquel produce un aumento del porcentaje de gases que se obtiene y una disminución en la formación de char, mientras que el porcentaje de tar disminuye también pero muy ligeramente. Esto está de acuerdo con lo indicado en el estudio realizado en termobalanza. En ese caso se obtuvo que la volatilización de compuestos mejoraba al añadir níquel al ramón, aumentando la emisión de volátiles y originando una mayor pérdida de masa. Además, los valores obtenidos de rendimiento en char son similares a los encontrados en termobalanza y siguen la misma tendencia (40,62 %, 32,90 % y 38,12 % con el ramón nativo e impregnado de níquel, respectivamente). Se han tomado los datos correspondientes al rendimiento inicial de char ya que, en el ensayo realizado en el equipo de laboratorio, se ha llegado hasta una temperatura de 400 °C aproximadamente, mientras que en termobalanza, la temperatura final fue de 800 °C, aunque, como ya se indicó anteriormente, la mayor pérdida de masa se produce, en atmósfera inerte, en el intervalo de temperaturas que va desde 150 a 400 °C.

#### 4. Bibliografía

- Blázquez, G., Calero, M., Martínez, C., Cotes, M.T., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., 2014. Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste. *Fuel Process. Technol.* 126, 104-111.
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., 2013. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecol. Eng.* 58. 344-354.
- Ceylan, S. Topçu, Y., 2014. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* 156, 182-188.
- Chan, F. L., Tanksale, A., 2014. Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 428–43.



- Devi, L., Ptasinski, K. J., Janssen, F. J. J. G., 2002. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*, 24(2), 125–140.
- Dionisio, E., 2012. Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, España.
- Elias, X., 2005. Tratamiento y Valorización Energética de Residuos. Ed. Díaz de Santos. Fundación Universitaria Iberoamericana.
- Gu, X.L., Ma, X., Li, L.X., Liu, C., Cheng, K.H., Li, Z.Z., 2013. Pyrolysis of poplar wood sawdust by TGA–FTIR and Py–GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 102, 16-23.
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Kucukbayrak, S., 2010. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* 91. 759-764.
- Liang, Y.G., Cheng, B., Si, Y.B., Cao, D.J., Jiang, H.Y., Han, G.M., Liu, X.H., 2014. Thermal decomposition kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis, *Renew. Energy* 68, 111-117.
- Liu, T.-L., Feng, X.-B., Cao, J.-P., Zhao, X.-Y., Song, C., Wang, J.-X., Fan, X., Wei, X.-Y., 2016. Organic oxygen transformation during pyrolysis of Baiyinhua lignite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 106–115.
- Lomas Esteban, J. M., Urbano Rodríguez, C., Merino Torrens, J. M., Camarero Estela, L. M., 2001. Valorización de la Biomasa en el País Vasco.
- Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B., Zhang, Q., 2015. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. *Energy Conv. Manag.* 89, 251-259.
- Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M., 2013. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 10809–10819.
- Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N., Toma, O., 2015. Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, 94C, 18-28.
- Saygideger, S., Gulnaz, O., Istifli, E.S., & Yucel, N. (2005). Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: Effect of physicochemical environment. *Journal of Hazardous Materials*, 126, 96–104.
- Sebastián Nogues, F., García-Galindo, D., Rezeau, D., 2010. *Energía de la biomasa (Vol. I)*, Ed. Prensa Universitaria de Zaragoza, España.
- Shen, Y., Areeprasert, C., Prabowo, B., Takahashi, F. & Yoshikawa, K. (2014). Metal nickel nanoparticles in situ generated in rice husk char for catalytic reformation of tar and syngas from biomass pyrolytic gasification. *RSC Advances*, 4 (77), 40651–40664.
- Shen, Y., Yoshikawa, K., 2013. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 371–392.
- Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Ma, D., Takahashi, F., Yoshikawa, K., 2014. In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153(1), 140–151.



- Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Takahashi, F., Yoshikawa, K., 2015. In situ catalytic conversion of tar using rice husk char/ash supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolytic gasification combined with the mixing-simulation in fluidized-bed gasifier. *Applied Energy*, 160, 808–819.
- UNE-EN 14775: Biocombustibles sólidos. Método para la determinación del contenido en cenizas.
- UNE-EN 14918:2011: Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico.
- UNE-EN 15103: Biocombustibles sólidos. Determinación de la densidad a granel.
- UNE-EN 15148: Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido en materias volátiles.
- UNE-EN-3 14774: Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 3. Humedad de la muestra para análisis general.
- Zhao, Y., Feng, D., Zhang, Y., Huang, Y. & Sun S. (2016). Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. *Fuel Processing Technology*, 141 (Special Issue), 54–60.
- Zheng, A., Jiang, L., Zhao, Z., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., Wang, X., He, F. & Li, H. (2015). Impact of Torrefaction on the Chemical Structure and Catalytic Fast Pyrolysis Behaviour of Hemicellulose, Lignin, and Cellulose. *Energy & Fuels*, 29 (12), 8027–8034.