



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Escuela Politécnica Superior de Linares

Trabajo Fin de Grado

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL
DEL RESIDUO DE LA INDUSTRIA
DE LA ALMENDRA**

Alumno: Juan Manuel Espinosa Puerta

Tutoras: Carmen Martínez García
María Teresa Cotes Palomino

Depto.: Ingeniería Química, Ambiental y de los
Materiales

Junio, 2020

Índice

1. RESUMEN	6
2. OBJETIVOS	6
3. INTRODUCCIÓN	7
3.1. La biomasa	7
3.2. El mercado de la almendra	9
3.2.1. Introducción al fruto	9
3.2.2. Las cifras del mercado	10
3.3. La cáscara de almendra	13
3.3.1. Conceptos previos.....	13
3.3.2. Composición química	14
3.4. Justificación económica y ambiental	21
3.4.1. El modelo de economía circular como solución.....	27
3.4.2. Avance de la transición entre modelos	33
4. MATERIALES Y MÉTODOS	36
4.1. Vías de valorización de la cáscara de almendra	36
4.1.1. Introducción.....	36
4.1.2. Valorización energética.....	39
4.1.3. Bioproductos químicos	79
5. DISCUSIÓN	95
6. CONCLUSIONES	95
Bibliografía.....	98

Índice de Figuras

Figura 1 Clasificación de la biomasa según composición, origen y estado (2).....	7
Figura 2 Clasificación de la biomasa en función del agente transformador de la energía y materia (3)	9
Figura 3 Variación de la superficie dedicada al cultivo del almendro y producción en cáscara española (4)	10
Figura 4 Producción en cáscara (eje derecho) y superficie (eje izquierdo) de almendro mundial en el año 2017. (4).....	11
Figura 5 Variación del precio de la almendra expresada en €/kg de pipa en España (9)	11
Figura 6 Producción de las diferentes provincias de Andalucía y las comunidades autónomas de España en la campaña 2017/18 (10).....	12
Figura 7 Variedades tradicionales Españolas de cáscara dura. Marcona: imágenes superiores, Largueta: imágenes inferiores (6).....	13
Figura 8 Cadena de valor del grano de almendra	14
Figura 9 Dímero básico de celulosa con enlace 1 - 4 glucosídico (inferior). Elaboración propia. Estructura celulósica (superiores) (17).....	15
Figura 10 Monómeros y ejemplo de polímero hemicelulósico. Elaboración propia.....	15
Figura 11 Composición monomérica y ejemplo de estructura de la lignina. Elaboración propia.....	16
Figura 12 Diferentes modelos esquemáticos de la materia lignocelulósico (19) (20) (15) (21)	18
Figura 13 Diagrama de Van Krevelen para la comparación del poder calorífico de diferentes combustibles (80).....	20
Figura 14 Etapas representativas del modelo de economía lineal. Elaboración Propia.....	21
Figura 15 Variación anual en la última década del precio de los metales más utilizados. Cobre y aluminio eje principal, mineral de hierro eje secundario. Precio expresado por tonelada métrica (47)	22
Figura 16 Variación en la última década del precio del petróleo de la OPEP. Precio expresado por barril. (47).....	23
Figura 17 Fecha en la que tiene lugar el día de la Sobrecapacidad de la Tierra (50)	24
Figura 18 Variación de la concentración de CO ₂ en la atmósfera, expresado como fracción molar en aire seco (51).....	24
Figura 19 Temperatura relativa de la superficie de la Tierra con respecto a la media en el periodo 1951 - 1980. Se observa que 18 de los 19 años más calurosos registrados ocurrieron a partir del 2001. (52).....	25
Figura 20 La superficie de hielo en el Ártico desaparece a un ritmo del 12,8% de la superficie por década. En el año 2012 se registró la menor extensión de hielo en esta región (52). ...	25
Figura 21 Variación del nivel medio global del mar (en milímetros) desde el año 1880 hasta la actualidad (52)	26
Figura 22 Modelo de economía circular. Elaboración propia	28
Figura 23 Comparación de la aplicación de las distintas etapas por las que pasa un producto según el modelo económico lineal (izquierda) y el modelo de economía circular (derecha) (59).....	29
Figura 24 Función regenerativa de la economía circular. Elaboración propia.....	29
Figura 25 Prolongar la vida de productos, materiales y piezas mediante mantenimiento, actualización, métodos de compartición. Elaboración propia.....	30

Figura 26 Virtualización de productos. Elaboración propia.....	30
Figura 27 Ciclos de valorización de materiales y componentes (46).	31
Figura 28 Ejemplo de aplicación de uso en cascada (46)	32
Figura 29 Proceso de producción de bioproductos y bioenergía en biorrefinerías (62).	38
Figura 30 Ciclo neutro de generación y consumo de CO ₂ en la combustión y fotosíntesis. Elaboración propia.	40
Figura 31 Balance de CO ₂ en la combustión de materia fósil. Elaboración propia.....	40
Figura 32 Sistemas que componen las redes de calefacción centralizada (77)	44
Figura 33 Caldera de combustión en masa con parrilla inclinada (80).....	45
Figura 34 Planta térmica de biomasa para la generación eléctrica (76).....	46
Figura 35 Planta térmica de biomasa para cogeneración con aplicación de calefacción doméstica (80)	47
Figura 36 Proceso de generación de calor mediante gasificación (85).....	48
Figura 37 Proceso de generación de electricidad mediante gasificación (85)	48
Figura 38 Proceso de cogeneración mediante gasificación (85)	49
Figura 39 Vías de aprovechamiento del syngas a partir de AS. Elaboración propia.....	49
Figura 40 Comparación de las emisiones de diferentes métodos de generación eléctrica. PM hace referencia a la emisión de partículas sólidas (86).....	51
Figura 41 Gasificador de lecho fluidizado (86).....	53
Figura 42 Proceso de biorrefinería: Gasificación. Elaboración propia.....	55
Figura 43 Productos de pirólisis (93).....	56
Figura 44 Etapas de la pirólisis. Las marcas de etapa señalan la temperatura final de la misma (89).....	57
Figura 45 Reacciones de pirólisis (86).....	58
Figura 46 Aprovechamiento de los diferentes productos pirolíticos (94).....	59
Figura 47 Procesamiento upgrading de bioaceite pirolítico (94)	61
Figura 48 Diagrama de flujo de proceso de pirólisis en reactor de lecho fluidizado (83)...	63
Figura 49 Pirolizador de vacío (86)	64
Figura 51 Pirolizador cónico rotativo (86).....	65
Figura 51 Temperatura media espacial del lecho del reactor en función del tiempo de residencia de la AS (92)	66
Figura 52 Afección sobre la curva de descomposición térmica de la AS (TG) por la utilización de CoCl ₂ como catalizador (106)	68
Figura 53 Influencia de la temperatura sobre el poder calorífico superior del biochar de AS en reactor pirolítico de tipo horno con N ₂ (102).....	69
Figura 55 Proceso de biorrefinería: Pirólisis. Elaboración propia.....	69
Figura 55 Efecto del pretratamiento de biomasa lignocelulósica (14)	74
Figura 56 Efecto de la hidrólisis sobre los biopolímeros lignocelulósicos. La diferencia entre los diferentes productos es la complejidad del polímero; el glucano está compuesto de numerosos monómeros de glucosa y la celulosa está compuesta de varias cadenas de glucano. Elaboración propia.	74
Figura 57 Variación de la transformación de los monosacáridos en etanol (a: variación de la concentración de etanol con el tiempo; b: variación de la concentración de azúcares en función del tiempo) y efecto de la adición de Lacasa para la eliminación de compuestos tóxicos (33).....	76
Figura 58 Proceso de biorrefinería: Fermentación etanólica y vía de valorización integral propuesta por (110). Elaboración propia.....	78

Figura 59 Proceso de biorrefinería: Obtención de antioxidantes. Elaboración propia.	80
Figura 60 Proceso de biorrefinería: Obtención conjunta de xilo - oligosacáridos, fenoles y celulosa. Elaboración propia.	83
Figura 61 Comparación de la eficiencia de adsorción de diferentes compuestos por carbón activo de AS y carbones activos comerciales (125)	85
Figura 62 Comparación de la capacidad de eliminar compuestos orgánicos del ácido fosfórico de diferentes carbones activos; dos comerciales (Norit y Chemviron F400) y dos obtenidos de la AS, uno no amoxidado y otro amoxidado (127)	86
Figura 63 Componentes del composite PLA/AS (137)	89
Figura 64 SEBS-g-MA (izquierda) y PP-g-MA como aditivos ligantes (141)	93
Figura 65 Coste y tensión de rotura de los diferentes polímeros y composites comerciales potencialmente sustituibles por PP reforzado con AS. PP (verde), PS (rojo), PE (azul), PHA (negro), PLA (marrón) y PET (amarillo). La línea amarilla de trazos representa la media de la tensión de rotura obtenida por los autores de (Tabla 29) sin considerar aquellos reforzados con arcilla. (158)	93
Figura 66 Proceso de obtención de composites con refuerzo de AS. Elaboración Propia ..	94
Figura 67 Valorización integral de la AS mediante la aplicación de conceptos de biorrefinería. Elaboración Propia.....	96

Índice de Tablas

Tabla 1 Superficie cultivada, rendimiento y producción en cáscara a diferentes extensiones (10).....	12
Tabla 2 Características y datos de producción (en Andalucía 2018) de los grupos de almendras comerciales. (12), (13) (11)	13
Tabla 3 Bibliografía consultada para la obtención de datos analíticos de caracterización ..	19
Tabla 4 Caracterización de la AS junto con los parámetros estadísticos que definen los resultados. n representa el número de muestras consideradas.....	19
Tabla 5 Volatilidad del precio de las principales materias primas. Se ha calculado como la desviación estándar relativa del precio en los últimos 10 años. (47).....	23
Tabla 6 Efectos en España del cambio climático derivado del modelo de economía lineal	26
Tabla 7 Listado de empresas clasificadas por tipo de propuesta de economía circular aplicada según ReSOLVE. (58)	34
Tabla 8 Emisiones en mg/kWh _{energía suministrada} en la combustión (68).....	42
Tabla 9 Emisiones al año del ciclo de vida (68).....	42
Tabla 10 Comparativa técnica, medioambiental y económica de los diferentes combustibles para climatización	43
Tabla 11 Centrales térmicas andaluzas destinadas a la cogeneración (82).....	47
Tabla 12 Centrales térmicas andaluzas destinadas a la generación eléctrica (82).....	47
Tabla 13 Influencia del agente gasificador en el poder calorífico del producto obtenido (86)	50
Tabla 14 Comparación de la densificación energética del syngas (86)	50
Tabla 15 Recopilación bibliográfica de gasificación de AS	54
Tabla 16 Tipos de pirólisis en función de las condiciones de operación (98) (94)	62
Tabla 17 Recopilación bibliográfica de ensayos pirolíticos de AS	66

Tabla 18 Propiedades físico - químicas del bioaceite y comparativa con aceite combustible de origen fósil	67
Tabla 19 Composición del gas de pirólisis.....	68
Tabla 20 Influencia de la temperatura de operación en la composición del biochar (36) ...	69
Tabla 21 Propiedades físico - químicas del bioetanol y gasolina (72)	71
Tabla 22 Comparativa de operación de los diferentes procesos de hidrólisis (14)	75
Tabla 23 Mejoras obtenidas por el tratamiento de amoxidación del carbón activo (127) ...	86
Tabla 24 Comparación de diferentes métodos de obtención de carbón activo a partir de AS así como las propiedades del producto obtenido y su capacidad adsorbente	87
Tabla 25 Afección de las propiedades térmicas y mecánicas del PLA por la adición de AS (137).....	89
Tabla 26 Comportamiento mecánico y térmico en función del aditivo incorporado en el composite PBS/AS (138)	90
Tabla 27 Influencia de las proporciones de AS y MLO en las propiedades del composite con PBS (139)	91
Tabla 28 Comparación de las propiedades mecánicas del composite AS/PP obtenido por diferentes autores	92

1. RESUMEN

En este estudio, se ha realizado una extensa recopilación de aspectos teórico-técnicos de las 8 vías de valorización de la cáscara de almendra más recurridas y analizadas en los últimos años por la bibliografía técnica y científica consultada. Con este análisis se busca dar una mejor salida comercial a este residuo en forma de diferentes productos de gran valor añadido, destinados a industrias tan variadas como la alimenticia, nuevos materiales o energía.

Se hace evidente la necesidad en este mismo estudio del análisis del mercado de la almendra, las tendencias, previsiones y potencial de producción de cáscara de almendra tanto a nivel internacional como nacional y regional (apartado 3.2). Estos datos, junto con la composición química de la cáscara de almendra (apartado 3.3.2), permitirán estimar rendimientos, dimensionado, escalado y equipos requeridos para futuros estudios de viabilidad de proyectos para el aprovechamiento de dicho residuo.

Todo esto enmarcado en un nuevo paradigma económico e industrial como el que supone la economía circular (apartado 3.4), al cual se acogen cada vez más instituciones políticas y empresariales con la esperanza de que este modelo sea capaz de solventar los difíciles retos medioambientales y socioeconómicos actuales.

2. OBJETIVOS

El presente estudio tiene la finalidad de dar a conocer a las empresas del sector de la almendra, la posibilidad de reestructurar su modelo de negocio incorporando la venta de productos obtenidos a partir del principal subproducto generado en sus instalaciones: la cáscara de almendra. Estas nuevas líneas de negocio les pueden aportar estabilidad económica, mitigando los efectos de fenómenos meteorológicos, volatilidad del precio de la almendra y plagas que tanto afectan a su facturación cada cosecha. Así, las empresas podrán sustituir este subproducto, por el cual obtienen un rendimiento económico bajo, por productos de alto valor añadido y que supongan una fuente de ingresos adicional.

Este procedimiento de transformación de residuos y subproductos en productos finales comercializables es uno de los fundamentos del modelo de economía circular (apartado 3.4.1) sobre el cual se ha apoyado este estudio. La aplicación de este modelo económico por parte de las empresas de procesamiento de las almendras les va a permitir obtener una identidad sostenible que mejorará su competitividad en el mercado internacional y derivará además en otros beneficios socioeconómicos.

Aunque los objetivos principales que motivan la redacción del estudio son los introducidos anteriormente, este trabajo puede resultar igualmente interesante para personas o empresas que no estén directamente relacionadas con este cultivo, pero vean una oportunidad empresarial y de emprendimiento en la valorización de residuos mediante la creación de industrias respetuosas con el medio ambiente y con alto componente tecnológico como implican todas las vías aquí analizadas.

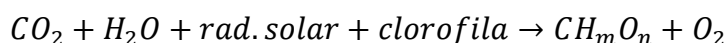
Un tercer segmento de lectores de este trabajo al cual le puede resultar de provecho, es aquel relacionado con la actividad investigadora, y es que se ha realizado una revisión bibliográfica muy amplia de artículos de revistas científicas; aproximadamente 100 artículos, lo que da una clara imagen también del interés por la valorización de este subproducto. Se han presentado tablas que recogen los resultados obtenidos por diferentes autores, lo que permite comparar rendimientos, eficiencia, procedimientos etc, no solo dentro de la valorización de la cáscara de almendra, sino también de esta con otros residuos valorizables.

3. INTRODUCCIÓN

3.1.La biomasa

La cáscara de almendra es un material de carácter biomásico ya que se acoge a la definición propuesta por el Parlamento Europeo y del Consejo en la Directiva 2009/28/CE (1) relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables por la cual se considera biomasa a *“la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”*.

La energía almacenada en la biomasa tiene su primer origen en el sol. Gran cantidad de organismos son capaces de aprovechar la energía de los fotones asociados a la radiación solar para la rotura de las moléculas de agua, que junto con el CO₂ que captan de la atmosfera, sintetizan la materia orgánica mediante la formación de enlaces químicos. Todo este proceso metabólico es lo que se conoce como fotosíntesis. Posteriormente, avanzando en la cadena trófica, esta energía va pasando al resto de seres vivos a través de la digestión generando nuevos tipos de biomasas.



Se observa por tanto que la biomasa en composición, origen y estado es extremadamente heterogénea. Usando estas mismas atribuciones se puede realizar una clasificación de esta (2):

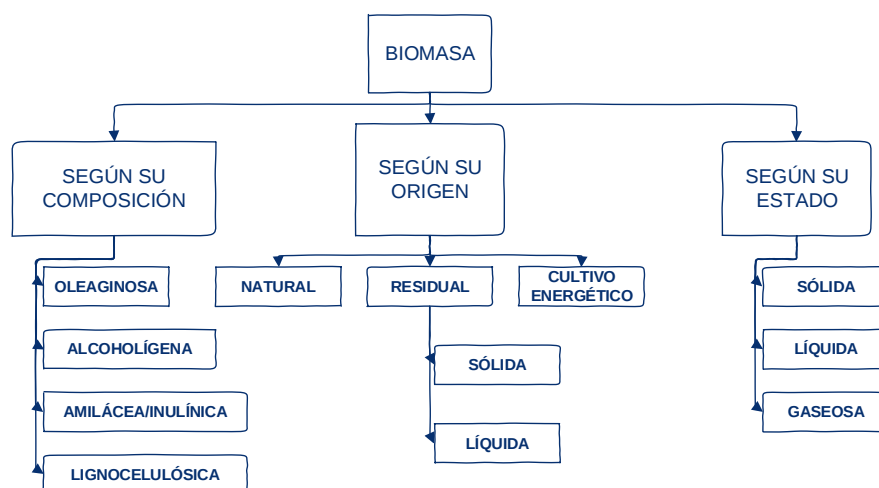


Figura 1 Clasificación de la biomasa según composición, origen y estado (2)

- ***Según su composición***

- Compuesta fundamentalmente por lípidos: es la considerada como biomasa oleaginosa. Componen este grupo las semillas de girasol, soja, maíz, lino etc.
- Compuesta fundamentalmente por hidratos de carbono:
 - Alcohólica: formadas por monosacáridos (glucosa y fructosa) y disacáridos (sacarosa). Componen este grupo la pulpa de fruta, caña de azúcar, remolacha etc.
 - Amilácea/Inulínica: formadas por compuestos como el almidón y la inulina. Pertenecen a este grupo los tubérculos de patata, achicoria y granos de cereal entre otros.
 - Lignocelulósica: compuestas por polisacáridos como la hemicelulosa y la celulosa. Componen este grupo las maderas y gran variedad de residuos agrícolas.

- ***Según su origen***

- Natural: es la biomasa que se genera en el medio ambiente sin la intervención del ser humano.
- Residual: aquella que se genera por la actividad humana.
- Cultivos energéticos: cultivos vegetales sin finalidad alimenticia cuyo origen es la valorización energética

Otra clasificación de la biomasa en función del agente que transforma la energía y la materia es la que sigue (3)(Figura 2):

- Biomasa Primaria: es aquella que se origina como la transformación directa de la energía solar a través de la fotosíntesis. Engloba por tanto a plantas, algas y ciertos organismos del reino monera.
- Biomasa Secundaria: es aquella que procede de la transformación de la biomasa primaria llevada a cabo por otros organismos mediante procesos naturales y biológicos. Esto engloba excrementos, cadáveres de organismos etc.
- Biomasa Residual: se produce por la transformación industrial en la generación de productos manufacturados. Este grupo recoge biomasa como el serrín, desechos de la industria agroalimentaria etc.
- Residuos Sólidos Urbanos: generados por la actividad diaria del ser humano. La fuente son los núcleos de población y engloba materia orgánica alimentaria, papeles y deposiciones entre otros.

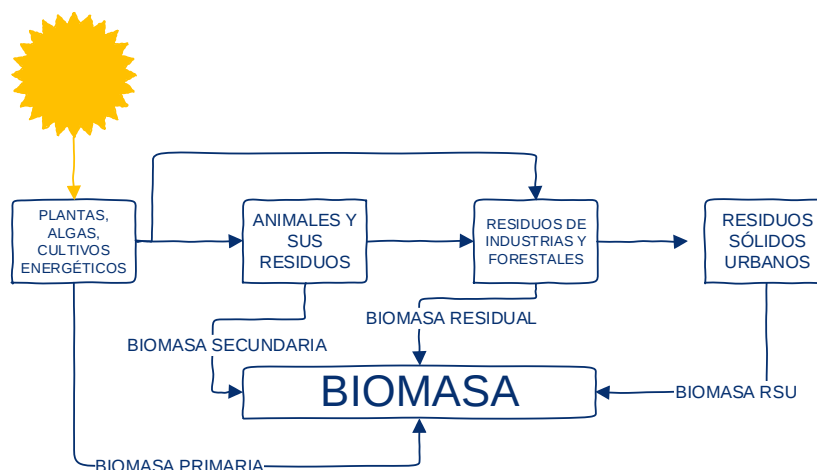


Figura 2 Clasificación de la biomasa en función del agente transformador de la energía y materia (3)

La biomasa en este trabajo analizada (a partir de ahora: AS), al generarse tras un procesamiento en las empresas descascarilladoras, se considerará como biomasa residual, sólida y de composición lignocelulósica (como más tarde se expondrá).

3.2. El mercado de la almendra

3.2.1. Introducción al fruto

En España, el cultivo de almendra es el tercero más relevante en superficie dedicada a su explotación del sector primario, únicamente por detrás del de la aceituna y la uva (633.562 hectáreas frente a 2.554.829 y 939.283) (4).

En los últimos años, el consumo de frutos secos ha aumentado debido a la certificación de sus excelentes propiedades para la salud humana asociadas a su contenido en ácidos grasos insaturados en un 56% (monoinsaturados: ácido oleico y poliinsaturados: omega 3), proteínas un 23%, fibra 11%, hidratos de carbono 7%, antioxidantes, minerales y vitaminas.

Compuestos que tienen un efecto positivo sobre enfermedades cardiovasculares, neurodegenerativas o la diabetes entre otras (5). Así en 2016, en España, se consumieron 129.500 toneladas de frutos secos, esto es, un 20% más con respecto a los últimos 10 años. En ese mismo año, la almendra fue el tercer fruto seco más consumido (0,21 kg/persona-año) tras la nuez (0,65 kg/persona-año) y el cacahuete (0,28 kg/persona-año) (6).

Existen dos tendencias en el cultivo español actualmente. La primera es la de aquellos agricultores que mantienen plantaciones tradicionales de terrenos de secano, suelos marginales y con variedades de planta de floración tardía, los cuales alcanzan rendimientos que rondan los 150 kg_{pipa}/ha. Por otro lado, los agricultores que están optando por renovar los cultivos con variedades más productivas, fincas automatizadas en riego, poda, fitosanitarios etc, los cuales pueden superar los 1.000 kg_{pipa}/ha. Esta segunda tendencia supone aproximadamente el 10% de la superficie actual, el 70% se corresponde con los cultivos tradicionales de secano y suelos marginales y el 20% restante hace referencia a una tendencia intermedia de mayor optimización que la tradicional, pero con algún tipo de limitación (pendiente del terreno, clima, tipo de suelo...) que alcanzan un rendimiento del entorno de 500 kg_{pipa}/ha (7).

Es por todo esto introducido, por lo que, con este trabajo se tratará de contribuir al progreso, desarrollo y mejora de la competitividad de un mercado tan relevante a nivel nacional e internacional.

En los últimos 4 años, el crecimiento de este mercado en España ha sido exponencial (Figura 3) tanto en superficie cultivada (aumento del 24,8%) como en tonelaje producido (aumento del 73,2%) y en valor económico generado (aumento del 46,7%), que acompañado de un precio considerablemente bueno (Figura 5), ha empujado al agricultor a la inversión en el cultivo tendente a la modernización y optimización de las parcelas (7).

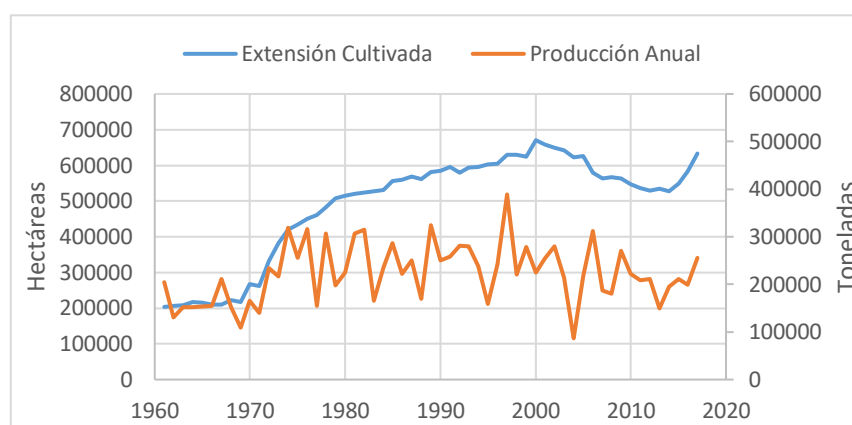


Figura 3 Variación de la superficie dedicada al cultivo del almendro y producción en cáscara española (4)

3.2.2. Las cifras del mercado

Si se analiza Figura 4, se observa que la almendra española supone (en cantidad producida en cáscara) únicamente el 4,2% de la producción mundial frente al 81,1% de la almendra estadounidense, esto aun teniendo España aproximadamente 200.000 hectáreas más dedicadas al almendro que Estados Unidos. Este fenómeno está asociado a la baja productividad que se comentaba al comienzo de este apartado, en contrapunto de los 2.600 kg_{pipa}/ha de rendimiento medio con el que cuentan en Estados Unidos. Otro fenómeno importante es que el rendimiento en pipa de la almendra australiana es mucho más elevado que el de la almendra española (un 60% frente a un 25% de media), tanto que, aunque la producción de almendra en cascara sea superior en España, finalmente Australia procesa un mayor tonelaje de fruto en pipa (8).

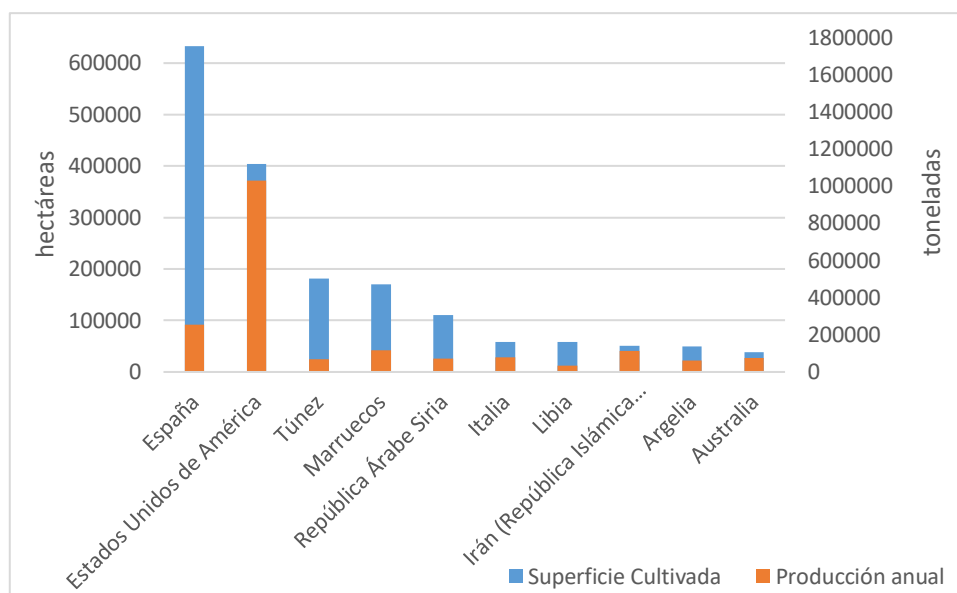


Figura 4 Producción en cáscara (eje derecho) y superficie (eje izquierdo) de almendra mundial en el año 2017. (4)

Si se considera el rendimiento medio en pipa de la almendra (gramos de pipa por kilogramo de almendra con cáscara) en un 25% y el precio medio (€/kg_{pipa}) en 6,02€, en el año 2017 el sector generó entorno a los 400 millones de euros para los agricultores.

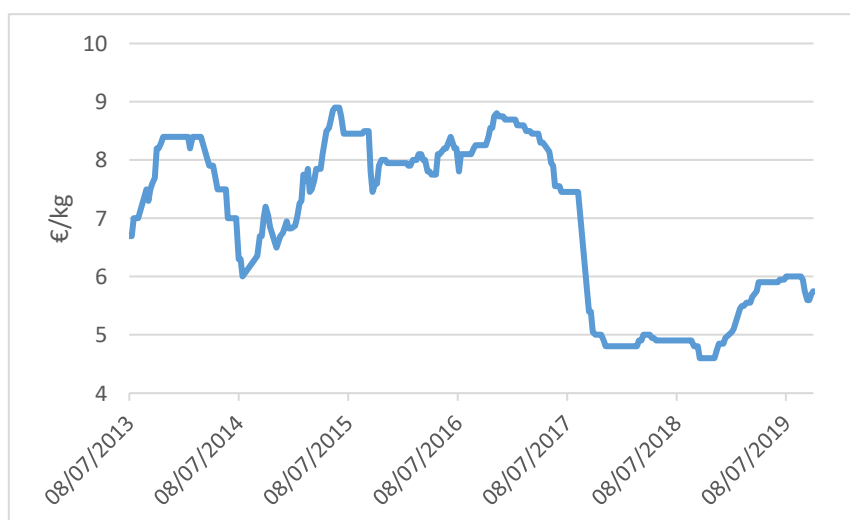


Figura 5 Variación del precio de la almendra expresada en €/kg de pipa en España (9)

Centrando el estudio en el ámbito regional, Andalucía es la principal comunidad autónoma productora de almendra en España, copando el 28% de la superficie de almendra cultivada del país con más de 190.000 hectáreas en el 2017 y el 27% de la producción anual del país con 65.898 toneladas. La provincia con mayor producción en Andalucía, y por tanto donde se puede tener acceso a una mayor cantidad de AS, es Sevilla donde solo con el 5% de la extensión generan el 31% del peso de almendra en pipa del total de la comunidad (10).

Tabla 1 Superficie cultivada, rendimiento y producción en cáscara a diferentes extensiones (10).

Campaña 2017/18	SUPERFICIE CULTIVADA (ha)		RENDIMIENTO (kg/ha)		PRODUCCIÓN (Tn)
	<i>Secano</i>	<i>Regadío</i>	<i>Secano</i>	<i>Regadío</i>	
ESPAÑA	497.771	57.954	327	1.547	243.876
ANDALUCÍA	145.052	12.360	287	1.959	65.898
SEVILLA	2.220	5.946	1.200	3.000	20.502

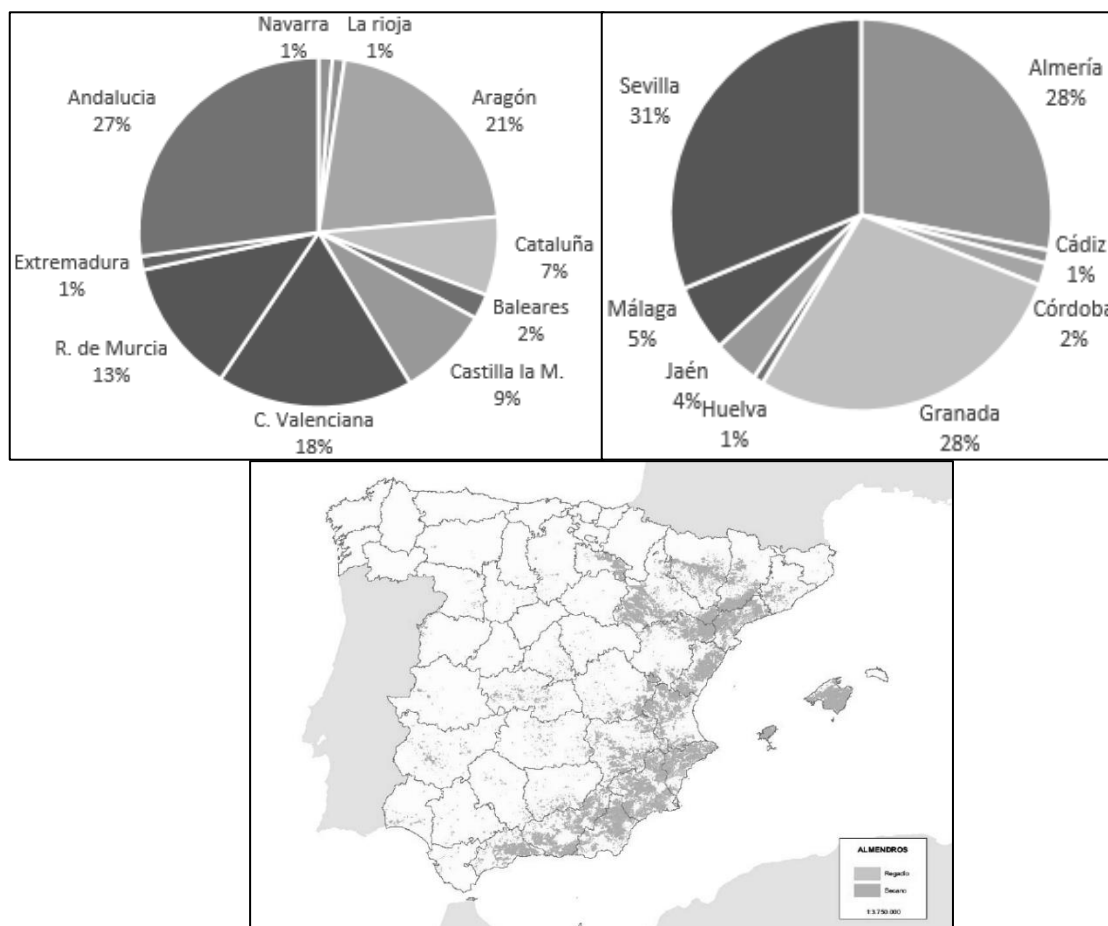


Figura 6 Producción de las diferentes provincias de Andalucía y las comunidades autónomas de España en la campaña 2017/18 (10)

3.3. La cáscara de almendra

3.3.1. Conceptos previos

El rendimiento al descascarado es la relación entre el peso de una almendra con cáscara y el peso del grano entero que contiene. Se puede expresar también en porcentaje haciendo referencia al peso de grano por cantidad de almendra con cáscara. Con este dato se obtiene la producción real de una campaña. Este valor es inversamente proporcional a la dureza de la cáscara y es característica de cada variedad de almendra, distinguiéndose así variedades de cáscara dura y cáscara blanda. Aún con esto, la dureza de una almendra varía de una campaña a otra en función de las condiciones climatológicas acumuladas en el año, estado del almendro etc.

En España tradicionalmente se han venido cultivando variedades de cáscara dura, es decir, de bajo rendimiento de descascarado. Como contrapunto a esta baja producción de grano, la cáscara dura proporciona protección al fruto y permite su almacenamiento durante más tiempo sin perder apenas sus propiedades organolépticas (11). Los tres grupos de variedades que se comercializan por separado en España son:

Tabla 2 Características y datos de producción (en Andalucía 2018) de los grupos de almendras comerciales. (12), (13) (11)

	Cáscara	Rendimiento	Variedades	Aplicación	Producción respecto al total	Tn pipa
COMUNA	Dura	25 – 38,5%	Moncayo, Vayro, Belona, Guara, Tuono...	Pastelería en diferentes formatos	81%	25.894,35
LARGUETA	Dura	27,5%	Desmayo blanco	Tostado para snacks y aperitivos	9%	2.668,52
MARCONA	Muy dura	25%	Marcona	Repostería y turrones con propiedades organolépticas excepcionales	10%	2.695,48



Figura 7 Variedades tradicionales Españolas de cáscara dura. Marcona: imágenes superiores, Largueta: imágenes inferiores (6)

Las empresas descascarilladoras de almendras reciben el producto con cáscara procedente de la campaña de recolección y un proceso de secado natural y tras la partición obtienen la pipa de almendra que vuelven a someter a secado, esta vez con calor generado en hornos (Figura 8). Este grano ya seco se distribuye a los agentes de procesado que le dan el formato comercial deseado (tostado, bastones, láminas, granillo, harina...). El grano procesado se introduce en la industria alimentaria donde se transforma en los productos finales (dulces, leche, snacks...).



Figura 8 Cadena de valor del grano de almendra

En la campaña 2017/18, a nivel nacional se generó en torno a 173.200 toneladas de AS. En la campaña 2018/19 en Andalucía se generaron 76.600 toneladas, el 38% procedente de la provincia de Granada (29.600 toneladas). Se observa que son grandes cantidades de materia, a un precio bajo y que podrían dar estabilidad de producción a industrias que la utilicen como materia prima tal y como se recoge el apartado de economía circular en el concepto de simbiosis industrial.

3.3.2. Composición química

Para la caracterización de la biomasa lignocelulósica se deben determinar las diferentes proporciones de los componentes de la misma, los cuales se pueden agrupar en varios tipos de análisis:

- **Determinación lignocelulósica:** se ha demostrado por diferentes ensayos de caracterización, que la AS posee una estructura química lignocelulósica. Así, la estructura de la pared celular (parte de la biomasa que se conserva tras la muerte celular) de este residuo está compuesta principalmente por tres polímeros bien diferenciados que suponen un 90% en peso seco del total y el resto se identifica con cenizas y extractos (14) (15) (16):
 - **Celulosa** ($C_6H_{10}O_5$)_x: es un polímero lineal de alto peso molecular y grado de polimerización (alrededor de 150 g/mol), compuesto por monómeros de D – Glucosa unidos entre sí por enlaces 1 – 4 glucosídicos. La unión de varias cadenas de celulosa (entre 40 y 100) forma estructuras denominadas fibras o micelas. Estas fibras a su vez están unidas entre sí débilmente mediante enlaces de puente de hidrógeno intra e intermoleculares entre los grupos hidroxilos y fuerzas de Van de Waals conformando microfibrillas. Debido a la orientación de los enlaces y las uniones débiles comentadas, la celulosa posee mayoritariamente una estructura cristalina, rígida y difícil de monomerizar.

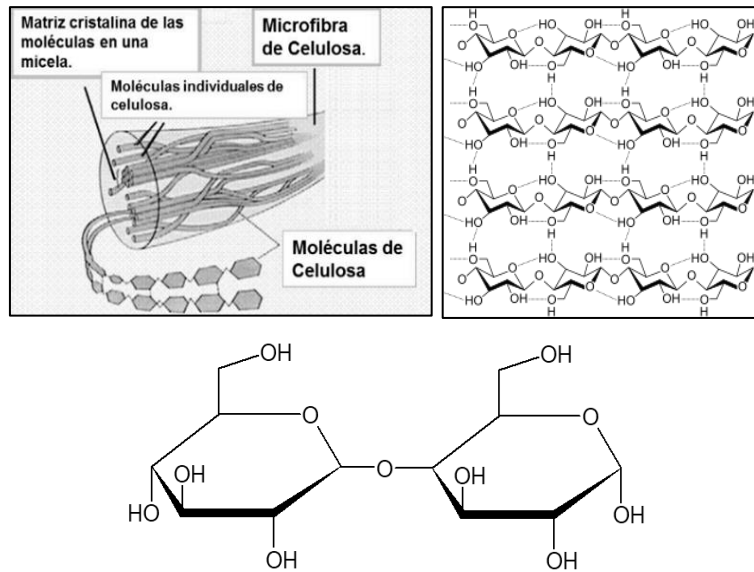


Figura 9 Dímero básico de celulosa con enlace 1 - 4 glucosídico (inferior). Elaboración propia. Estructura celulósica (superiores) (17)

- **Hemicelulosa** ($C_5H_8O_4$)_n:: es un polímero muy ramificado de composición variable y compleja constituido por monómeros sacáridos de diferente naturaleza: pentosas (D – xilosa y L – arabinosa), hexosas (D – glucosa, D – manosa y D – galactosa) y sacáridos ácidos (D – glucurónico, D – galacturónico). Debido a su estructura amorfa y fuertemente ramificada con cadenas cortas, su hidrólisis es más fácil en comparación con la celulosa. Posee un peso molecular más bajo que la celulosa (por debajo de 30 g/mol). La hemicelulosa junto con la celulosa tienen la función de dar soporte estructural a la pared celular.

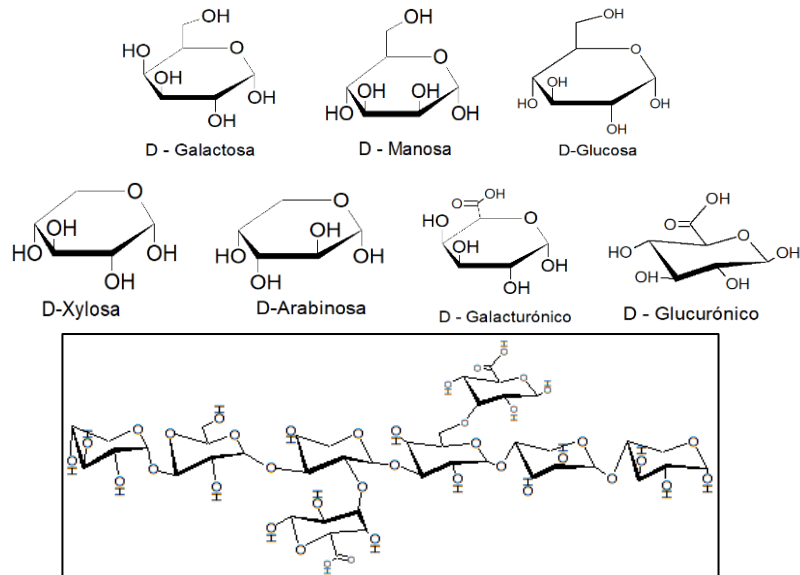


Figura 10 Monómeros y ejemplo de polímero hemicelulósico. Elaboración propia.

- **Lignina:** detrás de la celulosa y hemicelulosa, es el tercer polímero natural más abundante de la Tierra. Es un heteropolímero de alcoholes aromáticos, amorfo y muy ramificado con grupos funcionales muy variados como hidroxilos, metoxilos y carbonilos que le otorgan una gran polaridad. Los monómeros que la componen son principalmente el alcohol p - cumarílico, el coniferílico, siringilo, guayacilo y p - hidroxifenol. Este polímero le otorga a la pared celular cohesión (manteniendo unida la celulosa y hemicelulosa), impermeabilidad, resistencia al ataque microbiano y al estrés oxidativo.

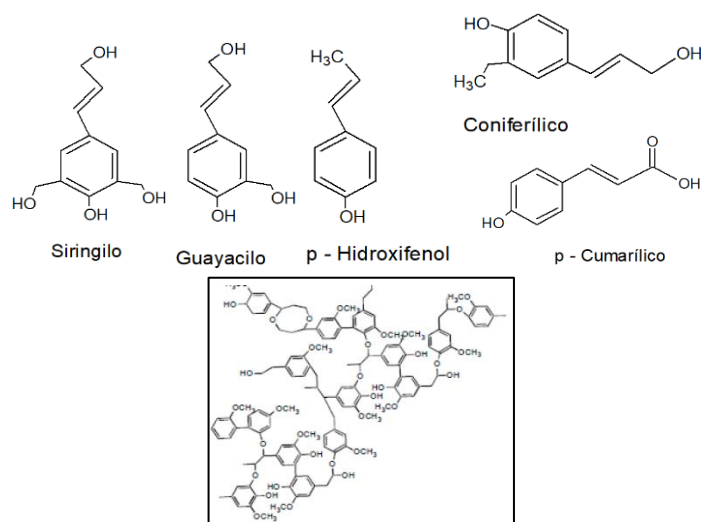


Figura 11 Composición monomérica y ejemplo de estructura de la lignina. Elaboración propia.

- **Extractos:** compuestos minoritarios como almidón, taninos, terpenos, aceites, resinas, gomas, alcaloides, clorofilas, fenoles, sacáridos de bajo peso molecular y la fracción soluble de la lignina.
- **Análisis inmediato:** determinación de volátiles (hidrocarburos de cadena larga, CO₂, CO, H₂ y vapor de agua), cenizas, humedad y carbono fijo (parte no volátil, materia que queda tras eliminar volátiles).
- **Contenido en volátiles:** es la fracción de la biomasa sólida que se expulsa de esta en estado gaseoso tras calentarla durante 7 minutos a 950 °C.
- **Carbono fijo:** es la fracción de la biomasa sólida que no se libera en estado gaseoso tras calentarla durante 7 minutos a 950 °C y sin considerar las cenizas. Este parámetro junto con el contenido en volátiles, reflejan la facilidad de la biomasa para su transformación térmica.
- **Cenizas:** residuo sólido que queda tras las conversiones térmicas y biológicas y que están compuestas por carbonatos, oxalatos, sílices, metales y materia mineral. Este parámetro determina fuertemente el coste de manejo y procesado de las alternativas de valorización. El contenido de cenizas también se deriva en un problema técnico debido a la formación de escoria a elevadas temperaturas que reducen el rendimiento, sobretodo, de las plantas de transformación energética.

- **Humedad:** se pueden diferenciar dos tipos de humedades en la biomasa: intrínseca (aquella que no varía con las condiciones medioambientales) y extrínseca (aquella que se ve afectada por el clima prevaleciente durante la cosecha y las condiciones de almacenamiento). En la práctica, se hace referencia al contenido en humedad extrínseca ya que la intrínseca solo se puede analizar y conocer en condiciones de laboratorio. El parámetro de la humedad permite hacer una primera aproximación al camino de valorización a seguir; aquellas biomásas que posean más de un 50% de humedad, serán óptimas para bioconversiones y las que estén por debajo de este valor son adecuadas para conversiones térmicas.
- **Análisis elemental:** determinación de la composición en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno.
- Del contenido en **C**, **H** y **O** se pueden obtener los ratios O:C y H:C y mediante el diagrama Van Krevelen (Figura 13; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) comparar diferentes tipos de biomasa en términos de poder calorífico (19). Cuanto menores sean los ratios H:C y O:C, mayor será el poder calorífico del combustible debido a la naturaleza de estos enlaces. Permite estimar también la producción de CO₂ durante la combustión y calcular el poder calorífico inferior a partir del superior.
- Del contenido en **N**, **Cl** y **S** se van a prever las emisiones de NO_x, N₂O, SO_x, dioxinas y furanos, la formación de HCl y corrosión de equipos (19).
- Del contenido en **K**, **Na**, **Mg**, **Ca**, **P** y **metales pesados** la posible corrosión de equipos, punto de fusión de las cenizas, formación de aerosoles y el potencial de valorización de las cenizas.
- **Parámetros físicos:** consiste en la determinación de la densidad real y aparente, distribución granulométrica, tamaño de las partículas y poder calorífico entre otros parámetros.
- **Poder calorífico:** define la cantidad de energía contenida en la biomasa y que se puede liberar mediante combustión de la misma. Este valor se puede expresar como:
 - Poder calorífico superior (PCS): representa la cantidad máxima de energía extraíble de la biomasa durante la combustión. Incluye por tanto el calor latente de condensación (energía liberada en el proceso de condensación del vapor de agua) del agua contenida en forma de humedad en la materia.
 - Poder calorífico inferior (PCI): en función de la tecnología de combustión disponible, esta energía de condensación puede no ser aprovechable y por tanto la cantidad de energía disponible de la biomasa es menor. Así, a mayor contenido en humedad, menor será el poder calorífico inferior considerando una misma muestra de biomasa.

- **Densidad aparente:** permite determinar los costes, tecnologías y complicaciones relacionados con el transporte y almacenamiento de la biomasa. Posibilita la caracterización de los materiales y dimensionado de los sistemas de almacenamiento, comportamiento en el sistema de alimentación al proceso de transformación etc. Destacar también que la velocidad del frente de combustión es inversamente proporcional con la densidad aparente.

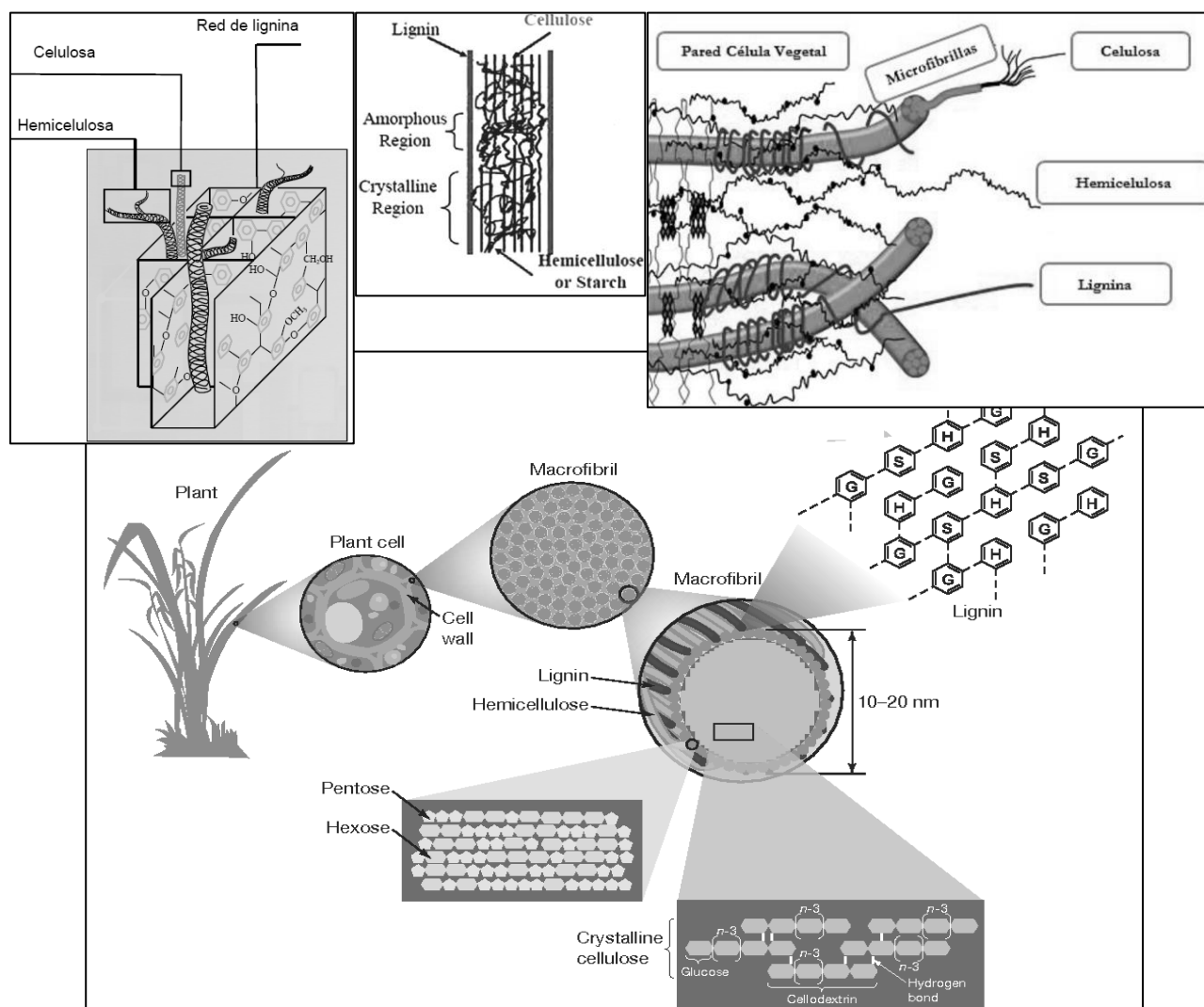


Figura 12 Diferentes modelos esquemáticos de la materia lignocelulósico (19) (20) (15) (21)

Conocer la composición inherente de la AS es fundamental para la elección del proceso de valorización y anticipar cualquier complicación técnica que pueda aparecer. Por eso se ha realizado una exhaustiva revisión bibliográfica de la cual se ha recopilado una batería de análisis de caracterización lignocelulósico, inmediato, elemental y de propiedades físico – químicas, que tras un estudio estadístico basado en límites de confianza a un 95% de probabilidad, permite conocer la composición de la AS con bastante exactitud y fiabilidad (Tabla 4).

Tabla 3 Bibliografía consultada para la obtención de datos analíticos de caracterización

TIPO DE ANÁLISIS	BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA
Lignocelulósico	(22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34)
Inmediato	(22) (35) (23) (36) (37) (38) (39) (25) (40) (27) (28) (30) (31) (32) (41) (34) (42)
Elemental	(22) (35) (36) (37) (43) (39) (25) (40) (27) (28) (30) (44) (32) (41) (42)
Propiedades F-Q	(22) (23) (24) (36) (37) (38) (27) (28) (30) (41) (45) (42)

Los resultados obtenidos de este trabajo bibliográfico y estadístico se recogen en las siguientes tablas. Los datos más fiables se obtienen para el análisis elemental donde el valor de la desviación estándar es muy bajo. Esto se puede deber a la precisión de los métodos analíticos utilizados y la homogeneidad de los mismos, y es que la mayoría de los autores consultados han seguido normas de estandarización ASTM para este análisis. Los datos de menor fiabilidad estadística son los que caracterizan la composición de las cenizas, para los cuales, el número de muestras es menor y por tanto la calidad estadística es baja. Además, para este análisis, así como el lignocelulósico e inmediato, no se tiene conocimiento de la mayoría de las estandarizaciones seguidas por los autores. Es importante destacar también que las condiciones climatológicas, edad y variedad del cultivo, tipo de suelo, tratamientos aplicados y otros factores influyen directamente sobre la composición analizada.

Tabla 4 Caracterización de la AS junto con los parámetros estadísticos que definen los resultados. n representa el número de muestras consideradas

	ANÁLISIS LIGNOCELULÓSICO (95%P) (%w/w)			
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Extractos
Valor	37,10 ± 0,32	32,03 ± 3,18	27,50% ± 3,19	3,98% ± 0,08
n	4	4	5	4
Des. Estand.	0,00	0,01	0,01	0,00
Varianza	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$

	ANÁLISIS INMEDIATO (95%P) (%w/w)			
	Volátiles	Cenizas	Humedad	Carbono Fijo
Valor	78,66 ± 3,16	1,11 ± 0,14	6,68 ± 3,32	21,29 ± 0,82
n	5	3	8	4
Des. Estand.	0,03	0,00	0,04	0,01
Varianza	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

	ANÁLISIS ELEMENTAL (95%P) (%w/w)					O:C*	H:C*
	C	O	N	H	S		
Valor	50,50 ± 0	42,88 ± 0,41	0,43 ± 0,15	6,32 ± 0,06	0,01 ± 0	0,64	1,50
n	3	4	5	4	7		
Des. Estand.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Varianza	0,0	6,8·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻⁷	2,4·10 ⁻⁹		

	ÓXIDOS PRESENTES EN LAS CENIZAS (95%P) (%w/w)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
Media	6,36	0,09	2,19	1,10	0,025	3,23	15,33	0,79	28,52	3,06	46,09
n	4	3	4	4	2	4	4	4	4	4	2
Des. Estand.	3,13	0,04	0,76	1,17	0,01	1,57	3,30	0,54	7,35	1,25	28,87
Varianza	9,8	1,3·10 ⁻³	0,57 ¹	1,4	5,0·10 ⁻⁵	2,5	11	0,29	54	1,6	8,3·10 ²

	PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS (95%P)					
	PCS (MJ/kg)	Super. Espec. (m ² /g)	Dens. Apar. (g/cm ³)	Porosidad (%)	Diam. Poros (μm)	Dens. Energ.* (MJ/m ³)
Valor	19,03 ± 0,46	11,93 ± 2,12	0,694 ± 0,47	37,63 ± 0,02	6,25	13.206,82
n	6	2	5	3	2	
Des. Estand.	0,44	1,38	0,38	0,29	0,02	
Varianza	0,2	1,9	0,15	8,6·10 ⁻²	3,1·10 ⁻⁴	

*Hace referencia a propiedades calculadas a partir de los datos bibliográficos

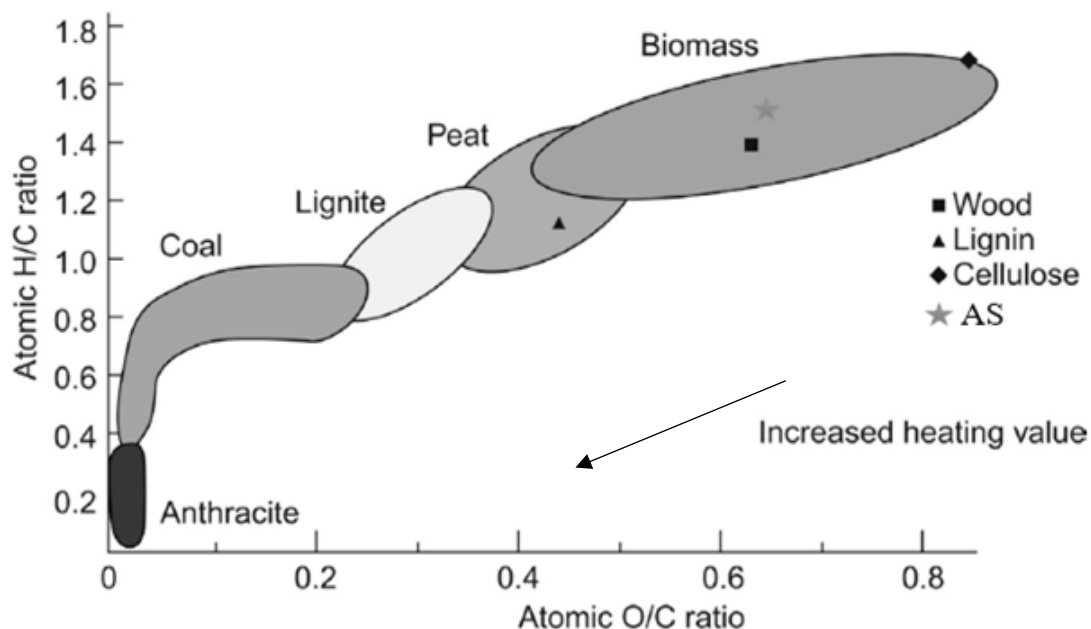


Figura 13 Diagrama de Van Krevelen para la comparación del poder calorífico de diferentes combustibles (80)

3.4. Justificación económica y ambiental

Actualmente existe una dicotomía entre el progreso económico y el desarrollo sostenible, haciendo incompatibles la coexistencia de ambos conceptos debido principalmente a que el sistema económico, de producción y consumo está fundamentado en el modelo de economía lineal, basado este en (Figura 14):

1. Extracción de materias primas del medio natural prácticamente sin limitaciones.
2. La transformación de estas en el producto o servicio deseado mediante un proceso industrial que lleva asociado emisiones al medio natural y generando unos residuos.
3. Venta y recepción del producto al cliente, el cual hará de él un uso rápido y desechando el mismo generando un residuo.

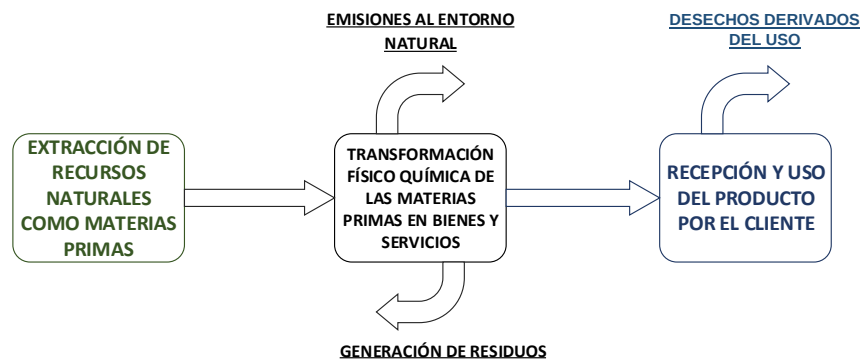


Figura 14 Etapas representativas del modelo de economía lineal. Elaboración Propia

Este modelo nació del desconocimiento tecnológico y medioambiental de la segunda mitad del siglo XVIII con la primera Revolución Industrial, que llevó a tomar como premisas válidas que:

- Los recursos que genera el medio natural son inagotables y de rápida reposición o regeneración.
- Los residuos generados en las diferentes etapas del proceso productivo y de consumo son inertes para el medio y para la población.
- El entorno es capaz de absorber todos los desechos generados en las distintas etapas mostradas en la Figura 14.

Este pensamiento y la aplicación del modelo de economía lineal ha generado desde entonces, y en cierta medida, beneficios en términos de desarrollo y bienestar, pero ha desencadenado una serie de externalidades negativas que aún sufre el sector industrial, la población y el entorno natural y que han sido recogidos por (46):

Efecto del modelo sobre la economía: en 2012, cada ciudadano de Europa consumió de media 16 toneladas de materias primas. De esta cantidad, el 60% terminó en un vertedero o incineradas y el resto (6,4 toneladas) fueron recicladas o reutilizadas de nuevo como materias primas. Aun mejorando esta tasa de reciclaje se debe tener en cuenta que, en este proceso debido al no adecuado diseño del producto, los materiales pierden entre el 30 y el 75% de su valor inicial.

El modelo económico – industrial de economía lineal que actualmente impera en Europa supone 7,2 trillones de euros cada año (solo en los sectores analizados por el informe citado: movilidad, alimentación y construcción). Este monto se reparte en:

- 1,8 trillones se corresponden con el precio de la adquisición de las materias primas.
- 3,4 trillones de euros con los gastos que implican a los hogares y estamentos gubernamentales excluyendo los gastos en materia prima.
- 2 trillones de euros anuales a sufragar las externalidades negativas del modelo; coste de emisión de CO₂, costes sanitarios y medioambientales derivados de la contaminación entre otros.

Se han detectado también residuos estructurales derivados de este modelo. Así, se ha demostrado que los vehículos particulares pasan el 92% del tiempo parados y transportan de media únicamente a 1,5 personas, el 31% de los alimentos se desechan durante la cadena de valor y por el consumidor y solo se aprovecha entorno al 60% del espacio de las oficinas.

Inestabilidad en los precios: la economía lineal favorece la volatilidad de los precios (Tabla 5) de los recursos y aumenta el riesgo de interrupciones de suministro de los mismos. Los ejemplos más destacados son los de los metales, combustibles fósiles y productos alimenticios entre otros.

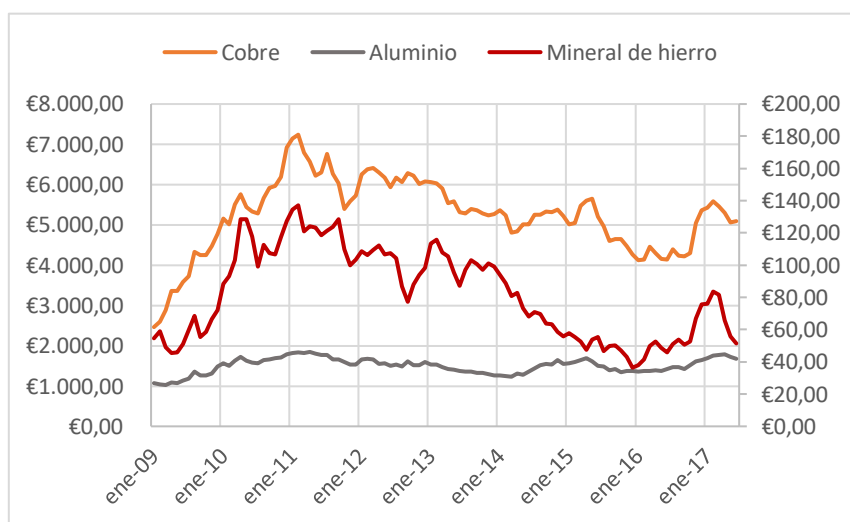


Figura 15 Variación anual en la última década del precio de los metales más utilizados. Cobre y aluminio eje principal, mineral de hierro eje secundario. Precio expresado por tonelada métrica (47)



Figura 16 Variación en la última década del precio del petróleo de la OPEP. Precio expresado por barril. (47)

Tabla 5 Volatilidad del precio de las principales materias primas. Se ha calculado como la desviación estándar relativa del precio en los últimos 10 años. (47)

	Cobre	Aluminio	Mineral de hierro	Petróleo
Volatilidad del precio	18%	13%	34%	28%

Este fenómeno lastra las inversiones privadas en industria debido al incremento en la incertidumbre y el riesgo a asumir.

Riesgos de suministro: Europa depende fuertemente de las importaciones de recursos materiales primarios no renovables, los cuales, en gran parte proceden de países con poca estabilidad política, social o económica. En 2014, la Unión Europea importó 1,5 millones de toneladas de materiales; esto supone casi un 20% del total de los materiales que se procesan (minerales no metálicos y metálicos, materiales de origen fósil y biomasa), siendo los materiales de origen fósil los más importados con un 69% del total (48). Los combustibles fósiles que llegan a Europa proceden principalmente de Rusia (proveedor del 35% del gas natural y del 36% de los productos y crudos petrolíferos) y de países del continente africano como Argelia, Nigeria, Qatar e Iraq (proveedores del 15% del gas natural y del 22% de los productos y crudos petrolíferos). El principal productor de cobalto en el mundo es la República Democrática del Congo y China de grafito y tierras raras (49).

Deterioro de los sistemas naturales: sin duda, la mayor externalidad negativa derivada del modelo de economía lineal. Este modelo ha llevado a que se sobreexplota la capacidad del planeta de producir recursos naturales, apareciendo así el día de la “Sobrecapacidad de la Tierra” Figura 17 Fecha en la que tiene lugar el día de la Sobrecapacidad de la TierraFigura 17) que representa el día del año en el cual, el consumo de recursos naturales por el hombre supera la capacidad de regenerarlos de la Tierra en ese mismo año. Actualmente se está consumiendo casi el doble de lo que es capaz de regenerar la Tierra (50).

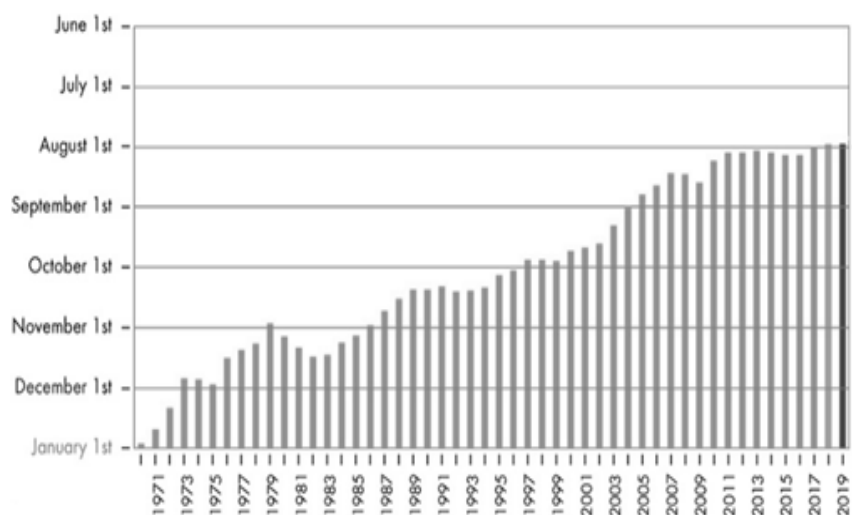


Figura 17 Fecha en la que tiene lugar el día de la Sobrecapacidad de la Tierra (50)

Otros hechos que reflejan este deterioro generado por el modelo actual son:

Concentración de CO₂ en la atmósfera

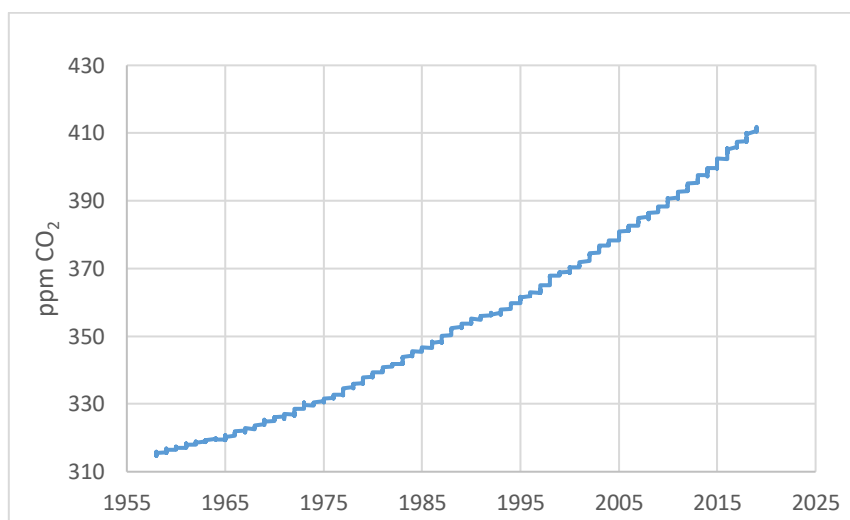


Figura 18 Variación de la concentración de CO₂ en la atmósfera, expresado como fracción molar en aire seco (51)

Desde la revolución industrial, la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado en un 30% debido principalmente a la combustión de materias primas de origen fósil para el sector de la generación eléctrica, calefacción y transporte.

Temperatura global en la superficie terrestre

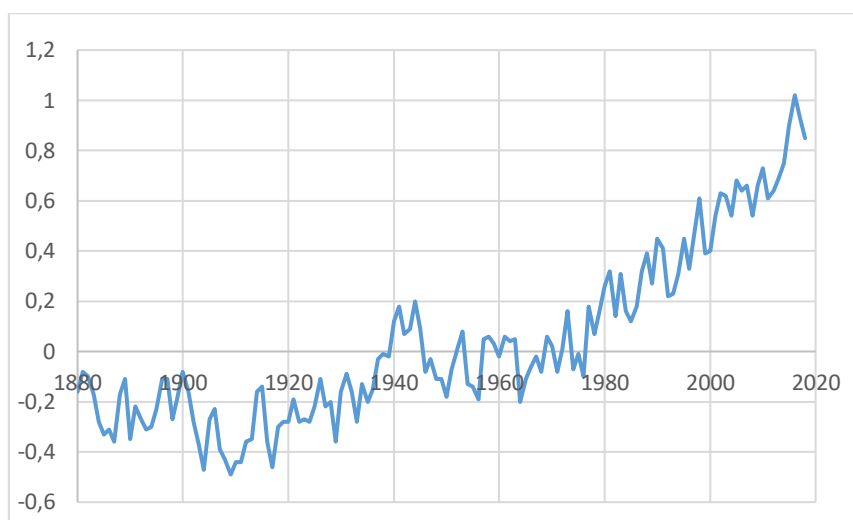


Figura 19 Temperatura relativa de la superficie de la Tierra con respecto a la media en el periodo 1951 - 1980. Se observa que 18 de los 19 años más calurosos registrados ocurrieron a partir del 2001. (52)

Se ha estipulado que el efecto del aumento de la temperatura media de la superficie terrestre por encima de 1,5 – 2 °C afectará drásticamente a la disponibilidad de agua en el sur de Europa. Esto se debe a los episodios bruscos de lluvias torrenciales y sequías, provocando la desertización de amplias regiones lo cual afectará considerablemente al sector primario entre otros (53).

Superficie de hielo en el Ártico

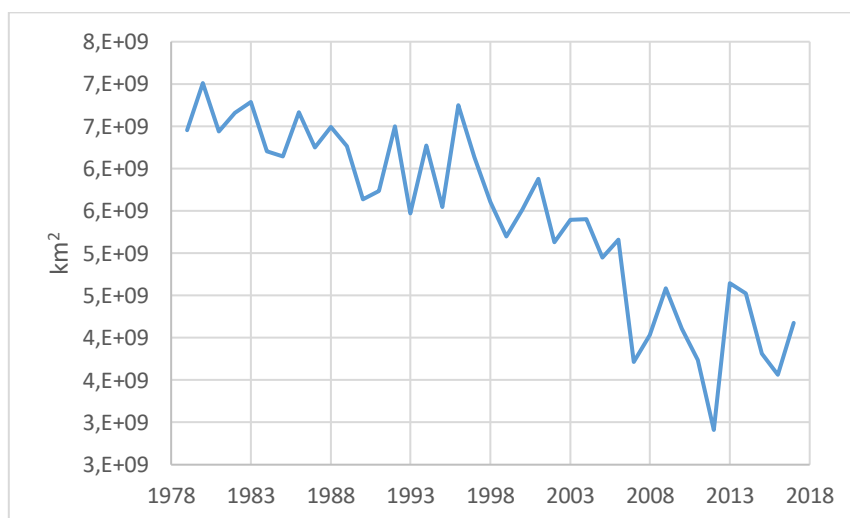


Figura 20 La superficie de hielo en el Ártico desaparece a un ritmo del 12,8% de la superficie por década. En el año 2012 se registró la menor extensión de hielo en esta región (52).

El hielo de los polos supone una gran herramienta contra el calentamiento global ya que la superficie de agua sólida en estas regiones refleja la radiación solar evitando el calentamiento de la superficie terrestre y océanos (53).

Nivel del mar

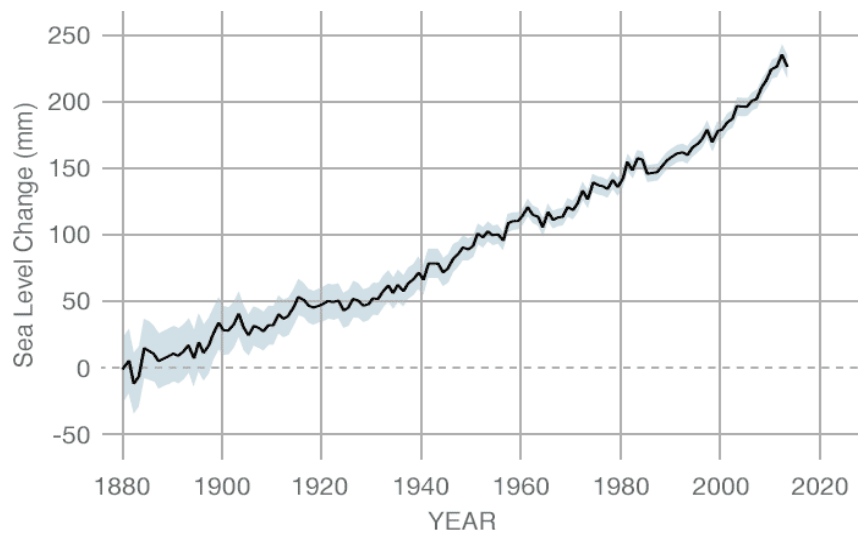


Figura 21 Variación del nivel medio global del mar (en milímetros) desde el año 1880 hasta la actualidad (52)

La subida del nivel del mar queda más que demostrada con la medida de los equipos mareógrafos y las estaciones meteorológicas. Como se observa en la gráfica, en las dos últimas décadas, este fenómeno se ha visto intensificado (53). Esta subida viene dada por dos efectos principalmente:

- Por la dilatación térmica del agua de los océanos provocada por el calentamiento global.
- Por la pérdida de hielo en los polos y el correspondiente aporte de agua en estado líquido a los océanos.

Estos efectos en España quedan reflejados por las siguientes cifras (53):

Tabla 6 Efectos en España del cambio climático derivado del modelo de economía lineal

TEMPERATURA DE LA SUPERFICIE	CONCENTRACIÓN DE CO ₂	NIVEL DEL MAR	DESHIELO
En las últimas décadas ha aumentado la temperatura 1,5 °C. En algunas zonas como Murcia el aumento ha sido de 2 °C	En 2017 se emitió un 4,7% más de CO ₂ con respecto al año anterior	La costa atlántica y cantábrica ha subido a un ritmo de 3 a 6 mm/año en el último siglo	Prácticamente el 90% de los glaciares del país han desaparecido en el último siglo
Los años más calurosos se registraron en 2011, 2015 y 2017			
Actualmente existen 37,4 millones de hectáreas áridas, semiáridas y subhúmedas de las 50,5 millones de hectáreas totales del país			

3.4.1. El modelo de economía circular como solución

El desarrollo de la tecnología, la concienciación medioambiental de la sociedad y las más que evidentes consecuencias y deterioro en la salud de la población y del entorno natural, han demostrado la invalidez de las premisas sobre las que se basa la economía lineal y han provocado que desde todos los estamentos de la sociedad se clame por un modelo económico - industrial que preserve el medioambiente y la salud humana.

Como respuesta a este panorama han surgido diferentes soluciones como la economía azul, economía verde, la cultura del reciclaje y la reutilización (regla de las 3 Rs) o la corriente del decrecimiento. Ninguna de ellas ha tenido la capacidad de solucionar en el plazo ni con el impacto esperado los problemas para los que fueron desarrolladas.

En los últimos años ha emergido con gran relevancia un nuevo modelo que trata de superar las limitaciones de las teorías anteriormente mencionadas: *La Economía Circular*. Es un modelo de escala planetaria que aglutina componentes humanos, ecológicos e industriales (54).

Como recoge la Fundación para la Economía Circular en el informe “*Por qué y cómo desarrollar estrategias de economía circular en el ámbito regional*” (55): “*la economía circular representa una salida a las crisis medioambientales y socioeconómicas que conocemos: supone dejar atrás el modelo de economía lineal y sustituirlo por un nuevo modelo de sociedad implicada en utilizar y optimizar los stocks y los flujos de recursos materiales incluyendo el agua, la energía y los residuos*”.

Según este informe se debe mantener la utilidad y el valor máximo de productos, materiales, agua, suelo y energía durante el mayor tiempo posible para reducir así la explotación de los bienes naturales y minimizar la generación de residuos. Es por tanto un modelo holístico, restaurador y regenerativo que supone innumerables ventajas ambientales, beneficios sociales y otorga a las empresas un valor añadido, competitividad y estabilidad económica (56).

Para evolucionar del modelo actual de economía lineal a economía circular se debe actuar sobre los siguientes aspectos (Figura 22):

- **Diseño del Producto:** la economía circular empieza a aplicarse incluso antes de que el producto tenga entidad propia. El modelo aboga por rediseñar los productos y servicios para lograr que estos sean más duraderos, fáciles de reparar y que facilite a las entidades recicladoras y, sobre todo al propio productor, recuperar los materiales en el estado más puro posible y con facilidad técnica. Además, los productos deben diseñarse para que tengan la capacidad de desempeñar diferentes utilidades durante todo su ciclo de vida. Para que esto se cumpla, se debe acabar con la obsolescencia programada y apostar por incrementar la funcionalidad y resiliencia de los productos.
- **Proceso Productivo:** se debe buscar reducir al mínimo la generación de residuos en el proceso de producción. Para ello se debe seleccionar la materia prima de forma óptima y optar por tecnología de alto grado de automatización, eficiencia y apostando por fuentes de energías renovables. En la mayoría de las líneas de producción, es imposible alcanzar la generación nula de residuos; es aquí donde aparece el término

de simbiosis industrial, la cual consiste en el aprovechamiento de los residuos generados por una línea de producción como materia prima de otra.

En este modelo además se propone devolver al medio (de forma controlada), aquellos desechos biodegradables beneficiosos para el mismo. La biosfera será capaz de transformarlos de nuevo en productos de mayor valor.

- **Consumo:** la producción industrial, en muy gran medida, está determinada por las decisiones que toman los consumidores. El criterio de consumo del usuario final de los productos puede actuar de forma positiva o, por el contrario, en detrimento de la aplicación de la economía circular por parte de las empresas. Es importante que la población adquiera productos en base a la capacidad de estos de reutilizarse, repararse y actualizarse, optando por aquellos cuya huella medioambiental sea menor y dando mayor valor a la trazabilidad del producto. Esta concienciación se verá acelerada mediante la definición de planes de formación para la sociedad en general que fomenten el consumo responsable. Esto empujará a que las empresas adapten sus procesos productivos según el apartado anterior y apuesten por la economía circular.

En este último punto es fundamental el papel de las autoridades locales, regionales y nacionales para garantizar un marco normativo y de financiación que favorezca la implantación de la economía circular y guiar a los operadores económicos, así como a la sociedad en general en el camino hacia la reducción de residuos, contaminación y hacia la consecución de los objetivos socio – ambientales marcados en las diferentes cumbres medioambientales (57).

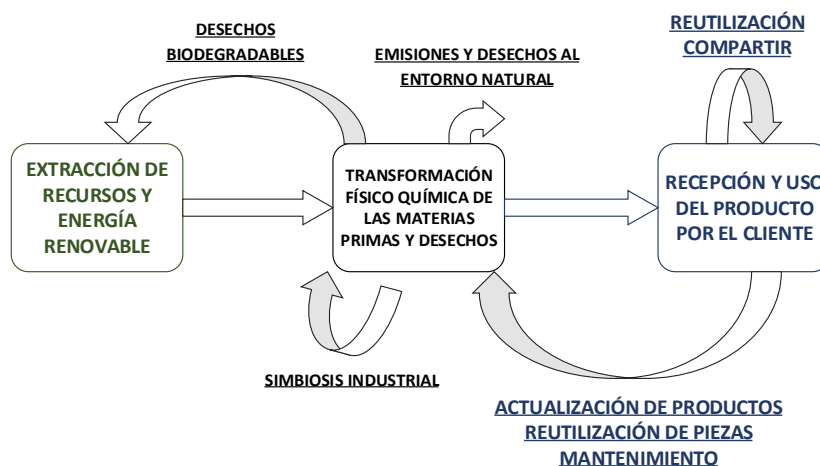


Figura 22 Modelo de economía circular. Elaboración propia

La economía circular sustituye las premisas expuestas al principio de este apartado sobre las que se soporta el tejido empresarial e industrial por las 3 siguientes (58):

- Preservar y mejorar el capital natural controlando las reservas finitas e incrementando los flujos de recursos renovables.

- Optimizar el rendimiento de los recursos recirculando los productos y materiales dentro del proceso productivo, entre los consumidores y estos de nuevo con los productores.
- Fomentar sistemas más efectivos para reducir los costes asociados a las externalidades negativas provocadas por el proceso productivo.

La siguiente imagen permite comparar la relevancia de las etapas típicas del ciclo de vida de un producto según el modelo lineal y la economía circular

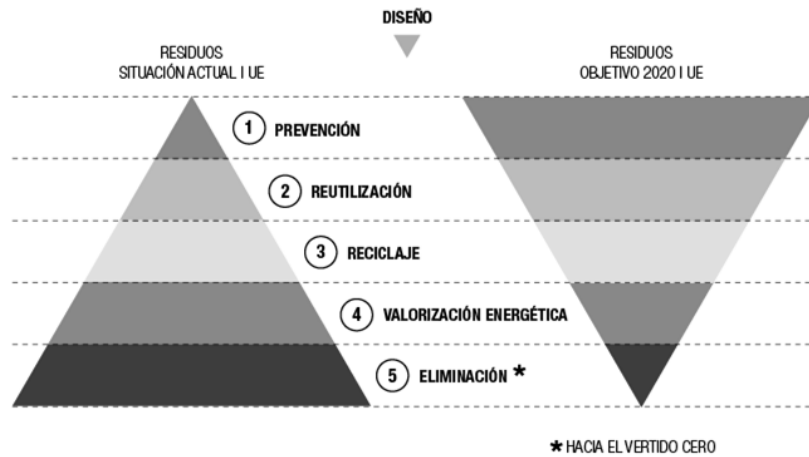


Figura 23 Comparación de la aplicación de las distintas etapas por las que pasa un producto según el modelo económico lineal (izquierda) y el modelo de economía circular (derecha) (59).

Para llevar estos principios al modelo económico – industrial actual se deben aplicar las acciones recogidas por (46) y que resumieron con el acrónimo de “**ReSOLVE**”.

REgenerate

Hace referencia al uso de materiales y fuentes de energía que sean capaces de regenerarse en un intervalo de tiempo asumible por el medio y que evite la escasez y sobreexplotación de las mismas. Esto va a permitir regenerar y mantener el estado y la salud del ecosistema.



Figura 24 Función regenerativa de la economía circular. Elaboración propia.

Share

Se debe de maximizar el tiempo de uso de los productos manteniendo su valor. Para ello se puede recurrir a modelos de negocio basados en la teoría del “peer to peer”, que consiste en compartir un producto de propiedad privada o hacer uso en grupo de productos de carácter público. Son ejemplo de aplicación de estas soluciones empresas como Blablacar o Airbnb, entre otras que tanto éxito están teniendo en los últimos años. Se debe prolongar el uso de los productos siempre y cuando su vida técnica lo permita, la cual se puede prolongar a través del mantenimiento, reparación, actualización y un diseño que permita la durabilidad.

Optimise

Es fundamental incrementar la eficiencia y el rendimiento de los productos eliminando los residuos en el proceso productivo y en la cadena de suministro. Esto implica optimizar materiales y energía en las etapas de aprovisionamiento, logística, producción, uso y recogida del producto tras su vida útil. Esto se puede lograr gracias a los avances tecnológicos en big data, automatización y sensorización entre otras.

Loop

Consiste en mantener componentes, piezas y materiales en ciclos cerrados y a ser posible dentro de la misma línea de producción. Para el caso de materiales no renovables se intentará re – manufacturar, re – fabricar con ellos nuevas piezas y componentes. En el caso de que esto no sea posible, como última opción se recurrirá al reciclaje. En caso de que las materias sean renovables se optará por técnicas de digestión anaeróbica y extracción de componentes químicos de estos residuos orgánicos.

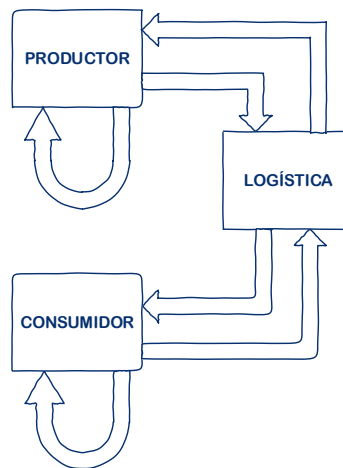


Figura 25 Prolongar la vida de productos, materiales y piezas mediante mantenimiento, actualización, métodos de compartición. Elaboración propia.

Virtualizar

Se trata de desmaterializar todos aquellos productos que lo permitan: música, libros, oficinas, convertir los coches en autónomos, compras online entre otras medidas.



Figura 26 Virtualización de productos. Elaboración propia.

Intercambiar

Cambiar materiales obsoletos por materiales avanzados de alto fundamento tecnológico mediante la aplicación de nuevas tecnologías más eficientes y optando por nuevos productos y servicios.

La aplicación del modelo de economía circular traerá una serie de externalidades positivas que podemos englobar en los siguientes grupos (56):

- Ventajas Económicas

La economía circular conlleva un crecimiento económico derivado de las nuevas actividades de recirculación (llegando a crearse un nuevo sector dedicado a este tipo de trabajos de circulación de residuos, materiales y componentes) y por la reducción de costes asociada al uso más eficiente y la reducción del consumo de materias primas. Es también considerable el efecto sobre la economía de la menor carga fiscal debida a la minimización de las externalidades negativas generadas por la empresa y la mayor estabilidad de precios de los insumos.

Como ya se ha ido introduciendo en párrafos anteriores, la reducción de costes de materias y la prolongación del valor de los productos en el tiempo viene dada por (46):

- *Círculo Interior:* los ciclos, que cuanto más cerca de los consumidores estén mejor (Figura 27), permiten conservar durante más tiempo el valor del producto, así como su integridad y energía.
- *Circulación Durante más Tiempo:* cuantos más ciclos realice un producto, material o componente y cuanto más tiempo se mantengan dentro del mismo, menos necesidades energéticas, materia prima y mano de obra se requerirá. Esto se traduce en un ahorro en materia prima y reducción del riesgo de suministro y volatilidad de precios.

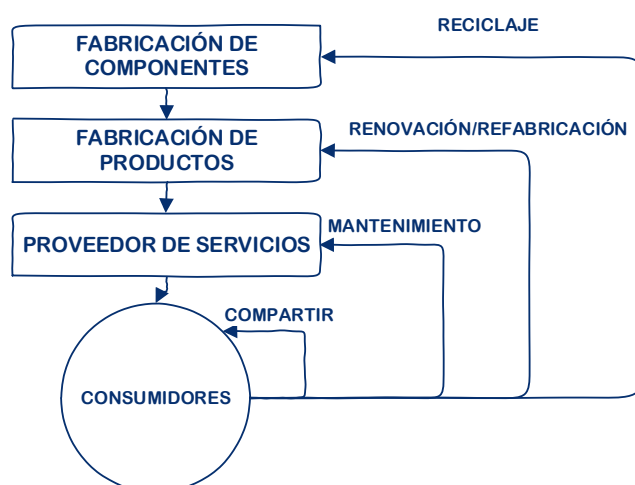


Figura 27 Ciclos de valorización de materiales y componentes (46).

- *Uso en Cascada:* con un buen análisis del producto, se puede llegar a realizar una trayectoria de uso diversificada para el mismo (Figura 28), manteniendo su valor. Esto evita la sobreexplotación de recursos naturales finitos.

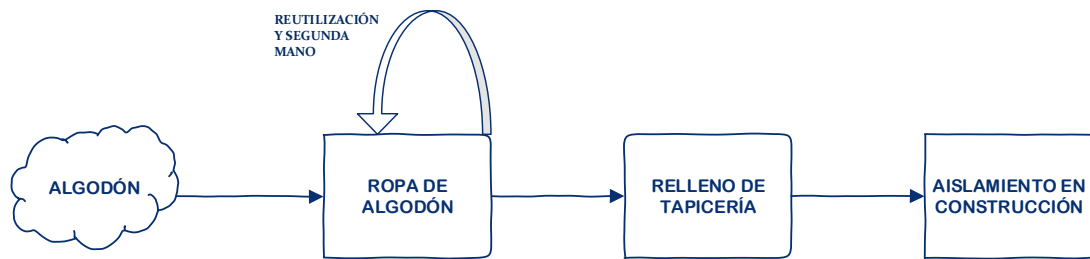


Figura 28 Ejemplo de aplicación de uso en cascada (46)

- *Insumos Puros:* los productos, materiales y componentes en los ciclos y cascadas deben encontrarse en el estado más puro posible para hacer más eficientes y eficaces estas actividades. Esto se consigue en gran parte en la fase de diseño donde se debe favorecer el despiece, descomposición y reciclaje de los productos.

La economía circular trae también asociada empleo local de baja y media especialización que podría solucionar problemas como la despoblación, el desempleo y la precariedad laboral. Según estimaciones de la Comisión Europea, únicamente aplicando toda la normativa sobre materia de residuos se podrían llegar a crear en Europa 400.000 empleos, 52.000 en España (60). Además, el uso de nuevas tecnologías más eficientes hace que se genere empleo especializado, de alta cualificación y de gran multidisciplinaridad. Las principales fuentes de empleo serán: actividades de reciclaje, recuperación y reutilización, logística inversa, innovación y emprendimiento.

En este modelo, el concepto de la innovación adquiere un papel fundamental. Así, se deberá de aplicar en el diseño de productos, en la mejora de la eficiencia energética y en la valorización de materiales entre otras actividades. Esta innovación debe venir impulsada por la colaboración entre la empresa y los diferentes sectores productivos y centros tecnológicos con el fin de crear sinergias y agilizar la adopción de modelos de producción, negocio y consumo sostenibles.

- *Ventajas medioambientales:*

Según la Fundación Ellen MacArthur en el informe “*Hacia una economía circular: motivos económicos para transición acelerada*” (46), la aplicación del modelo de economía circular puede llevar a la reducción de emisiones de CO₂ a la mitad de las actuales para el horizonte 2030. Este modelo actúa directamente sobre las principales fuentes de dióxido de carbono: movilidad y transporte, sistema alimenticio, construcción y generación eléctrica. Para este mismo horizonte, la reducción de materias primas podría alcanzar el 32% con respecto al consumo actual. La solución al problema de la acumulación de CO₂ y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera deriva en la mitigación de las demás externalidades negativas expuestas al comienzo del apartado: aumento del nivel del mar, reducción de la superficie de hielo en los polos y aumento de la temperatura terrestre.

Otras externalidades negativas como son contaminación acústica, del aire y del agua, vertidos de residuos y sustancias tóxicas o nocivas para el entorno ven también mermados sus impactos considerablemente.

Debido al interés de la economía circular por devolver al medio natural aquel material biológico que no sea posible revalorizar, se puede aumentar la productividad del suelo recuperando el valor de la tierra gracias a la activación de mecanismos de regeneración naturales, haciéndose evidente por tanto la reducción de la necesidad de fertilizantes de base química sintética (del 80% en 2050).

Es importante destacar que el modelo diferencia dos tipos de materiales los cuales tendrán unos ciclos asociados (61):

- *Materiales biológicos: El biociclo:* son aquellos materiales procedentes de sectores como la agricultura, pesca, forestal y ganadería, alimentación, textil y biotecnología entre otros. Aplicando la economía circular, los residuos procedentes de estos sectores se pueden procesar con el fin de mantener su valor según:
 - Compostaje para la obtención de abono
 - Digestión anaeróbica para la obtención de biogás
 - Extracción de productos bioquímicos con los que producir energía o fabricar otros productos (biorefinería)
 - Uso en cascada de estos materiales y productos derivados de los mismos a fin de mantenerlos en circulación
- *Materiales técnicos: El ciclo técnico:* mediante una buena gestión de estos materiales se puede reducir el uso de recursos naturales y energía. Como se ha comentado anteriormente, esto se conseguirá mediante la ejecución de actividades como la reutilización, restauración, refabricación, uso en cascada etc.

3.4.2. Avance de la transición entre modelos

Uno de los grandes motivos por el que las empresas deben adaptar sus modelos productivos a la economía circular, es la tendencia legislativa de los diferentes países e instituciones gubernamentales. Las empresas deberán de aplicar acciones de carácter circular a fin de adaptarse a la evolución en la normativa desarrollada en los últimos años por las instituciones municipales, regionales, nacionales e incluso europeas y globales. En los últimos 10 años, el número de leyes sobre cambio climático se ha incrementado en un 66%, apareciendo impuestos y programas de comercio de emisiones, tasas a los vertidos etc. (55):

- ACCIONES PROPUESTAS POR LA UE
 - Plan de Acción de la UE para la Economía Circular
 - Plan sobre diseño ecológico tendente a promover reparabilidad, durabilidad y reciclabilidad
 - Revisión del reglamento sobre abonos, para facilitar el reconocimiento de abonos orgánicos y bionutrientes
 - Estrategia para el plástico en la economía circular para abordar problemas de reciclabilidad y biodegradabilidad
 - Acciones sobre la reutilización del agua
 - Objetivos para la reducción de vertidos a vertedero al 10% de los residuos, reciclaje del 65% de los RSU y el 75% de envases
 - Medidas para promover la reutilización y estimular la simbiosis industrial

- Incentivos económicos para poner en el mercado productos ecológicos y apoyo a regímenes de recuperación y reciclado
- PLANES Y ESTRATEGIAS AMBIENTALES ESTATALES: ESPAÑA
 - Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos 2016 – 2022
 - Programa Estatal de Prevención de Residuos 2013
 - Estrategia “Más Alimento, Menos Desperdicio” 2013
 - Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética en España 2011 – 2020
 - Plan de Energías Renovables 2011 – 2022
 - Plan de Ciudades Inteligentes 2015
 - Estrategia Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación 2013 – 2020
 - Estrategia Española de Bioeconomía Horizonte 2030
- PLANES Y ESTRATEGIAS AMBIENTALES REGIONALES: ANDALUCÍA
 - Estrategia de Desarrollo Sostenible 2020
 - Estrategia de Innovación
 - Estrategia para la Generación de Empleo Medioambiental
 - Plan Integral de Residuos
 - Estrategia Andaluza de Bioeconomía

Son numerosos ya los casos en los que la economía circular ha sido adoptada como modelo de producción de diferentes empresas, desde grandes multinacionales a PYMES e incluso empresas que ha fundamentado su actividad en este modelo. En la siguiente tabla (Tabla 7 Listado de empresas clasificadas por tipo de propuesta de economía circular aplicada según ReSOLVE. se recogen algunas de las empresas que están aplicando conceptos de economía circular:

Tabla 7 Listado de empresas clasificadas por tipo de propuesta de economía circular aplicada según ReSOLVE. (58)

REGENERATE 	SHARE 	OPTIMISE 	LOOP 	VIRTUALISE 	EXCHANGE 
Regenerate and restore natural capital	Keep product loop speed low and maximise product utilisation	Optimise system performance	Keep components and materials in closed loops and prioritise inner loops	Deliver utility virtually	Select resource input wisely
Power by renewable energy 	Share  	Increase performance /efficiency    Build better.	Remanufacture   	Autonomous cars and direct virtualisation of materials  	Substitute resources directly Better-performing materials riversimple
Retain and restore natural capital 	Reuse 	Value chain  Consumer 		Virtualise value chains, e.g. online shopping  	Substitute resources directly  
Reclaim land used for transport infrastructure 	Prolong Durability Maintenance 	Improve intelligence Internet of things 	Recycle 	Virtual travel 	Substitute resources indirectly Product skyTran
Return recovered resources to renewables production system 	Modularity/ interchangeability 	Big data/ machine learning  	Biochemical extraction and anaerobic digestion 	Smart homes, big data, and connected appliances 	Better-performing, materials 

“En un planeta de recursos finitos, la economía circular no es una opción, es inevitable. Su implementación proveerá a las economías mundiales una cantidad de oportunidades sin precedentes, a través de la creación de redes de logística inversa, nuevos procesos y nuevas industrias mediante el uso de recursos recuperados. Se crearán industrias en campos que antes no eran viables. Cambios relativamente simples en la legislación habilitarán este cambio de mentalidad a corto plazo. Reestructurar las economías hacia la circularidad traerá además consigo enormes beneficios medioambientales”. Hermann Erdmann; CEO de REDISA (58).

“La economía circular debería ser un proyecto político central para Europa, ya que ofrece el potencial de establecer una fuerte perspectiva en competitividades renovadas, desarrollo económico positivo y creación de empleo”. Ida Auken; Miembro del parlamento de Dinamarca (58).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se desarrollan las diferentes vías de valorización de la cáscara de almendra que van a permitir la obtención de un producto comercializable. Se indica el proceso de transformación, equipos principales requeridos y rendimientos en productos finales obtenidos bien a escala laboratorio por las diferentes referencias consultadas o por experiencia técnica.

Para la selección de estos procesos de valorización, ha sido fundamental la recopilación de información anticipada en apartados anteriores sobre la cáscara de almendra; clasificación en los diferentes tipos de biomasa, datos de producción de almendra y en consiguiente de cáscara, tendencias de mercado y en el cultivo y composición química y estructural. Estos datos son además indispensables para prever el potencial de valorización que reside en este subproducto, tanto por las cantidades generadas anualmente y tendencia al alza en el cultivo como por su composición química que la hace óptima para la obtención de ciertos productos de gran valor añadido.

4.1. Vías de valorización de la cáscara de almendra

4.1.1. Introducción

El Parlamento Europeo y del Consejo en la Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (1), definió la valorización como: *“cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función, en la instalación o en la economía en general”*. Esta misma directiva diseñó una jerarquía por la cual se establecen las prioridades de aprovechamiento y gestión de los residuos:

1. Prevención: orientadas a la reducción de la generación de residuo, de los impactos producidos por estos, así como su contenido en sustancias nocivas.
2. Preparación: conjunto de operaciones que se realiza sobre el residuo para adecuarlo a una posterior reutilización. Son actividades como la comprobación, limpieza o reparación etc.
3. Reciclado: proceso por el cual los residuos se transforman en productos, materiales o sustancias útiles de un mayor valor que el residuo original.
4. Valorización energética
5. Eliminación: que engloba cualquier actuación que se aplique al residuo que no consista en su valorización. Hace referencia a deposición en vertederos, embalsado, vertido al mar etc.

En el caso del residuo aquí analizado (AS), la primera de las medidas presentada en la jerarquía, de una forma indirecta ya se aplica en el sector. Y es que, la tendencia actual en los cultivos de almendro es hacia las variedades de cáscara blanda y muy blanda, es decir, las que mayor rendimiento en grano poseen por hectárea y que por tanto menor peso de cáscara generan en el proceso de descascarillado.

El reciclado o valorización, objetivo último de este documento, se clasificará en tres líneas en función del fundamento del aprovechamiento seguido. Se distinguen así:

- Bioproductos químicos
- Bioenergía (valorización energética)
- Nuevos materiales

Siguiendo estas líneas se busca que el último paso de la jerarquía propuesta no sea necesario, o que llegue la mínima cantidad posible de residuo. En caso de que no sea posible la utilización del total de AS generada, el excedente se deberá devolver al medio natural siguiendo las indicaciones de la economía circular debido a su biodegradabilidad.

Estas dos vías de valorización se engloban también dentro de los relativamente recientes conceptos de BIORREFINERÍA y BIOECONOMÍA. Las medidas políticas, inversiones públicas y privadas y la gran producción científica en estos conceptos alcanzan el potencial de los mismos (ambos enmarcados en la línea de la economía circular) y avalan las vías de valorización expuestas en los siguientes apartados. Así, a nivel europeo se han implantado una serie de medidas políticas y económicas que favorecen la obtención de productos de variada aplicación y obtención a partir de biomasa. La fabricación de estos productos lleva asociada otros beneficios socio – económicos en sintonía con la economía circular como el desarrollo industrial y económico de zonas rurales despobladas, reducción de la dependencia de combustibles fósiles y sostenibilidad ambiental entre otros.

A pesar de este interés actual por estas soluciones, el sector se encuentra sumido en un reto, principalmente tecnológico, cuyo objetivo último es lograr la competitividad del mismo a través de la reducción de costes de producción e incremento de la eficiencia del proceso.

Cabe destacar que España cuenta con una serie de ventajas que la hacen idónea para el desarrollo de un tejido industrial basado en la biomasa como materia prima. Y es que en el país se cuenta con grandes extensiones de terreno, actualmente de barbecho, que se podrían destinar al cultivo de biomasa y generación de biomasa residual para obtención de bioproductos, posee una industria química avanzada y fuerte a nivel europeo, además de contar con dos fenómenos que favorecen el desarrollo de este tejido; amplias zonas rurales de su geografía avocadas a la desaparición por la gran migración a las ciudades y que además son las principales fuentes de biomasa y una gran dependencia exterior de productos derivados del petróleo que pueden ser sustituidos por bioproductos (62).

Para este apartado se introducen los siguientes conceptos, los cuales serán muy recurridos y se debe tener conocimiento de los mismos para la comprensión de este punto. Todos ellos recogidos en la referencia (62):

- **Bioeconomía:** “abarca la producción de recursos biológicos renovables y la conversión de estos recursos y los flujos de residuos en otros con mayor valor añadido, como bioenergía y bioproductos. Sus sectores e industrias tienen un fuerte potencial de innovación debido a que utilizan una amplia gama de ciencias y tecnologías industriales y de capacitación, junto con conocimientos locales y tácitos”.

En el informe de María Victoria Mestre; “Bioeconomía: el diseño de un cambio de rumbo” (63), se recoge también una introducción a la bioeconomía muy interesante: “representa una alternativa real para la descarbonización de la economía, y puede desempeñar un papel fundamental en la acción climática. Además, contribuye a la especialización inteligente de los territorios, al impulso de la innovación y el cambio estructural con un enfoque sostenible, potenciando políticas de desarrollo rural. Y puesto que se fundamenta en los recursos biológicos, aporta una perspectiva para la descarbonización de la economía basada en recursos fósiles”.

- **Bioproducto:** “aquellos productos que derivan total o parcialmente de materiales de origen biológico, excluidos los materiales incrustados en formaciones geológicas y/o fosilizados”.
- **Biorrefinerías:** “industria integrada que, usando biomasa como materia prima y una variedad de tecnologías diferentes, produce energía y/o biocombustibles, a la par que productos químicos, materiales, alimentos y piensos”.

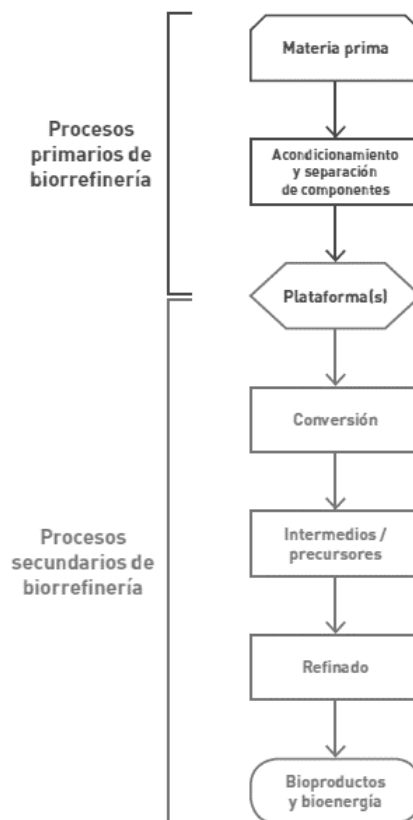


Figura 29 Proceso de producción de bioproductos y bioenergía en biorrefinerías (62).

Según la Agencia Internacional de la Energía, las biorrefinerías se pueden englobar en dos grandes grupos en función del producto final (62):

- *Energy – driven Biorefinery*: es aquella que está orientada a la producción de energía en cualquiera de sus formas: calor, electricidad o potencia mecánica y/o biocombustibles. Como subproductos pueden obtenerse productos químicos, alimentos, materiales y piensos. Es homólogo a la valorización 4 según la directiva del Parlamento Europeo
- *Product – driven Biorefinery*: incluye aquellos procesos destinados principalmente a la producción de productos químicos, materiales, alimentos y piensos. Es comparable a la valorización 3 de la directiva del Parlamento Europeo.

4.1.2. Valorización energética

Actualmente la biomasa, especialmente la de carácter residual, se considera como una potencial solución a los problemas de sostenibilidad energética global. Así, las tecnologías de valorización energética termoquímicas en este apartado recogidas suponen una forma eficiente de obtener energía a partir de estos materiales.

4.1.2.1. Combustión

Introducción

Debido a la experiencia, facilidad tecnológica y gran conocimiento de la misma, la combustión es la solución más inmediata de valorización. La combustión directa de la AS tiene como fin la generación de calor. Esto se logra mediante una serie de reacciones químicas complejas y variables en función de una serie de parámetros que permiten la liberación de la energía almacenada en la biomasa. Este calor puede ser aprovechado por diferentes tecnologías para la generación de electricidad, potencia mecánica o utilizar directamente este calor en otros procesos que requieran de energía térmica.

Los productos de combustión que salen por la corriente gaseosa generada en el proceso (humos de escape o gases de combustión) tienen una composición variable en función, primeramente de la composición de la AS y en segundo lugar de las condiciones de operación en las que se produce la combustión. Suponiendo el correcto funcionamiento de la instalación, los gases de escape tendrán una composición principal de CO₂, vapor de agua, SO₂, SO₃, NO, NO₂. Además, por deficiencias técnicas o reacciones secundarias pueden aparecer compuestos como el CO, H₂SO₄ e hidrocarburos de bajo peso molecular entre otros, todos ellos nocivos para la salud humana y del medioambiente.

El bajo contenido en nitrógeno y azufre de la AS la hacen idónea para esta valoración por la baja generación de NO_x y SO_x en las reacciones de combustión. Como contrapunto, tienen un alto contenido en compuestos alcalinos que provocan ensuciamiento y corrosión de los equipos de combustión. El bajo contenido en lignina hace que tenga menos poder calorífico con respecto a otras biomásas con mayor contenido en este compuesto. Debido a la baja humedad de la AS, hace de esta, una biomasa apropiada para valorizaciones

energéticas. Esto se debe a que no se requiere del consumo extra de energía para el secado o eliminación de esta humedad, haciendo el proceso más eficiente. (64).

La combustión consiste en la liberación de la energía almacenada durante la fotosíntesis en los enlaces elementales que constituyen la biomasa. Así, el carbono y el hidrógeno presente en la composición de la AS se oxidan hasta alcanzar el estado químico de CO_2 y H_2O . Debido a que estos dos compuestos son la principal materia prima, junto con la radiación solar, del proceso de la fotosíntesis para la formación de nueva biomasa, se considera que el ciclo es cerrado y las emisiones de gases invernadero (CO_2) son neutras (Figura 30).

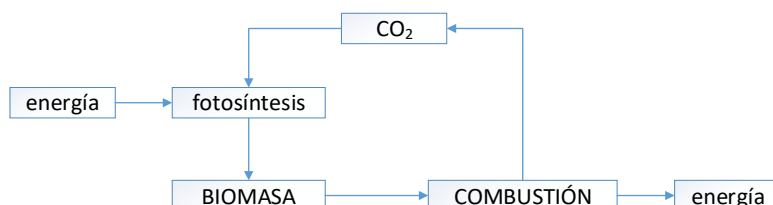


Figura 30 Ciclo neutro de generación y consumo de CO_2 en la combustión y fotosíntesis. Elaboración propia.

Esta es una de las grandes ventajas de la combustión de biomasa en lugar de combustibles fósiles (gas natural, carbón, gasóleos...). Y es que, con este segundo tipo de combustibles, se libera en la actualidad un CO_2 que fue sintetizado en biomasa hace millones de años y a un ritmo de generación mayor que la capacidad de las plantas de transformarlo en materia (Figura 31).

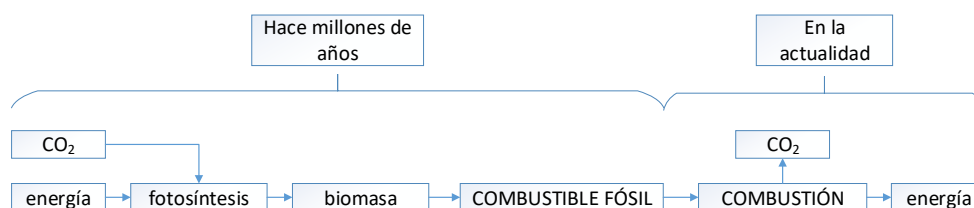


Figura 31 Balance de CO_2 en la combustión de materia fósil. Elaboración propia.

Aun haciendo referencia a las emisiones de CO_2 , es importante remarcar el fenómeno de tiempo de latencia el cual hace referencia al intervalo temporal que transcurre desde que se genera este compuesto en la combustión de biomasa y el momento en que las plantas lo transforman en nueva biomasa. Este periodo de latencia puede ser incluso de años; tiempo el cual estará en la atmósfera contribuyendo al aumento del efecto invernadero. Este intervalo debe ser recogido en los proyectos de plantas de combustión debido a la emergencia climática en la que se encuentra el planeta en la actualidad, la cual puede llegar a hacer inadmisibles estas emisiones (65).

La combustión de biomasa se considera como una fuente de energía renovable debido a la disponibilidad y reposición de la misma que, al contrario que los combustibles fósiles, posee una tasa de renovación corta. Además (en referencia a la economía circular), el uso de biomasa endémica del país como fuente de energía hace que se reduzca la dependencia energética de España de los países importadores mencionados. Esto supone mayor estabilidad de precios y suministro (66).

El formato actual de comercialización de la AS es triturada en diferentes tamaños en función de la aplicación, (de 2 a 10 mm) o entera (de 1 a 2 cm) tal cual se obtiene del proceso de descascarillado y en envases de 15 a 25 kg, Big Bags o a granel. El precio de venta que fija la empresa descascarilladora de este subproducto es en torno a 90 – 150 €/tn en su formato a granel sin procesado (entera) y de 180 – 300 €/tn en formato triturado, cribado y envasado.

El régimen de funcionamiento de los equipos de combustión puede ser dos:

- En discontinuo: óptimo para aplicaciones de pequeña escala. Este es el caso de aplicaciones domésticas. El formato usado en estas soluciones es el de cáscara triturada que facilita los procesos de logística y almacenaje del combustible, haciéndolos más cómodos y atractivos para el cliente final.
- En continuo: aplicado en instalaciones de media – gran escala. En este caso, la cáscara se suele adquirir a granel y sin triturado ya que para estas aplicaciones el factor de almacenaje no es tan determinante. Este es el caso de la combustión de hornos cerámicos, plantas de generación eléctrica etc.

Combustión para Climatización Doméstica

La climatización con AS pasa por su combustión en viviendas particulares, bloques, hoteles, edificios de oficinas, etc. La solución tecnológica óptima para el aprovechamiento energético de la AS es la de caldera policomcombustible que son capaces de funcionar con varios tipos de biomasa sólida. Las potencias de estas calderas van desde los 8 hasta los 80 kW con un rendimiento entorno al 90% y precios que oscilan desde los 3.000€ para las de menor potencia y 15.000€ para las más potentes (67).

Las ventajas de utilizar calderas de biomasa para la climatización de viviendas con respecto a los combustibles fósiles convencionales son:

- No emite olores
- No puede generar escapes que supongan un riesgo para la salud
- No requieren de aire a presión como en el caso de las calderas de gasóleo para la pulverización del combustible. Esto se traduce en una mayor eficiencia energética y menos ruido
- A nivel legislativo, las instalaciones de combustión de biomasa tienen un factor de emisiones de CO₂ de 0 (tn_{CO2}/kg_{BIOMASA})
- La utilización de biomasa, indirectamente conlleva a un impacto positivo sobre el mundo rural debido a su procedencia; normalmente dispersa y en regiones poco favorecidas económicamente. Así, permite favorecer políticas de fijación de la población a las zonas rurales y evitar la despoblación de las mismas
- El coste de mantenimiento de los equipos de combustión de derivados del petróleo es mayor, las revisiones periódicas y de mayor exigencia

Por el contrario, posee una serie de inconvenientes que también se deben tener en consideración:

- La homogeneidad, calidad y precio de la AS aun no está muy estandarizada y no existe normativa clara que regule su distribución

- Las redes y puntos de distribución y comercialización de AS no es muy extensa
- La inercia térmica es más lenta, se requiere de un mayor intervalo de tiempo para alcanzar la temperatura deseada
- Los equipos son ligeramente más caros en su adquisición

Desde el punto de vista medioambiental, la combustión de biomasa genera unas emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno similares al gasóleo y gas pero una mayor generación de partículas en suspensión (Tabla 8). Si se tiene en consideración el ciclo de vida completo de los combustibles (obtención, tratamientos, distribución...), la biomasa aventaja claramente a los combustibles fósiles (68).

Tabla 8 Emisiones en mg/kWh_{energía suministrada} en la combustión (68)

	Gasóleo	Gas Natural	Biomasa
CO	10	150	250
SO₂	350	20	20
NO_x	350	150	350
Partículas	20	0	150

Tabla 9 Emisiones al año del ciclo de vida (68)

	Gasóleo	Gas Natural	Biomasa
CO (kg)	35	90	20
SO₂ (kg)	205	20	48
CO₂ (tn)	195	160	15
Partículas (kg)	20	10	30

Se comparan ahora valores económicos y medioambientales de varios combustibles para el caso concreto de climatización de una vivienda. Existe una ecuación empírica en bibliografía que permite hacer una estimación de la potencia térmica requerida en función del espacio a calentar, orientación de la vivienda, tipo de aislamiento y zona climática (69). Para una vivienda media en España de 144 m² con todas las condiciones restantes favorables, se obtiene que se requieren 12,8 kW de potencia. Suponiendo 12h de funcionamiento al día durante 100 días al año, se obtienen unas necesidades de 15360 kWh/año. Conociendo estos requerimientos, se comparan varios combustibles:

Tabla 10 Comparativa técnica, medioambiental y económica de los diferentes combustibles para climatización

	Gasóleo C	Gas Natural Canalizado	AS	Hueso de Aceituna	Pellet EnPlus A1	Bibliografía
PCI (kWh/kg)	11,8	-	4,53	4,48	5,55	(70), (71)
PCI (kWh/ Nm ³)	-	11,24	-	-	-	(70)
Densidad (kg/m ³)	900	-	694	655	680	(71), (72)
Cenizas (%)	0,01	-	1,1	1,2	0,7	(72), (73)
C (%)	-	-	51	43	42	(71), (73)
Factor de emisión (kg _{CO2} /m ³)	2790	2,15	-	-	-	(74)
Precio (€/kg)	-	-	0,10	0,15	0,25	(73)
Precio (€/m ³)	913	-	-	-	-	(69), (75)
Precio (€/kWh)	-	0,05	-	-	-	(75)
Peso consumido (kg)	1302	-	3391	3429	2768	-
Volumen requerido (m ³)	1,5	-	4,9	5,2	4,1	-
Coste anual en combustible (€)	1320	768	339	514	692	-
Cenizas generadas (kg)	0,1	-	37,3	41,1	19,4	-
CO ₂ emitido (por combust.) (tn)	4,0	2,9	6,3	5,4	4,3	-

Las emisiones de CO₂ para los biocombustibles se han calculado en función de su composición elemental en carbono, que por estequiometría se sabe que 1 kg de C se combina con 2,66 kg de O para generar 3,66 kg de CO₂. Las emisiones de CO₂ para los combustibles fósiles se ha calculado en función de factores de emisión recogidos en bibliografía.

Las conclusiones que se obtienen son evidentes. Los combustibles fósiles presentan 2 ventajas frente a los biocombustibles (según los parámetros analizados): la generación de cenizas es inexistente y se requiere de un espacio de almacenamiento destacablemente menor aunque en el caso del gas natural se debe tener acceso a la red de distribución.

Por su lado, la combustión de biomasa presenta otras dos ventajas con respecto a los combustibles fósiles: una medioambiental, y es que aunque su combustión genera más emisiones de CO₂, por el efecto de ciclo neutro del carbono, se consideran nulas las emisiones de este gas. Y una económica que puede suponer hasta un 25% de ahorro anual en la adquisición del combustible. Esto permite que en un corto periodo de tiempo se recupere la diferencia que supone la inversión inicial en calderas de biomasa y a partir de ese punto obtener un ahorro.

Si se compara entre los diferentes tipos de biomasa como combustible, debido a que todas ellas tienen carácter lignocelulósico y por tanto una composición elemental muy similar, las emisiones de CO₂ son prácticamente equiparables. Ciertamente es que el pellet, al poseer mayor PCI, se requiere de menor cantidad de combustible lo que deriva en menores emisiones. Aún así, medioambientalmente es mucho más ventajosa la combustión de AS con respecto al hueso de aceituna y al pellet ya que, aunque en combustión las emisiones sean muy similares, si se tiene en cuenta el ciclo de vida de los tres combustibles, tanto el hueso de aceituna como el pellet requieren de numerosos pretratamientos de adecuación a la comercialización como secado (para el hueso de aceituna) y peletizado (para el pellet) que hacen que ganen desventaja con respecto a la AS.

Los beneficios que aporta la AS como combustible en climatización es que genera menos cenizas que el hueso de aceituna y además es la fuente más barata de energía. El volumen requerido para su almacenamiento es muy similar al del pellet e inferior al del hueso de aceituna.

Otra solución por combustión de interés creciente son las redes de calefacción centralizadas. Consisten en el suministro de agua caliente sanitaria (ACS) y de calefacción a un conjunto de edificios a los cuales llega mediante circuitos normalmente enterrados desde el lugar donde se encuentran las calderas de biomasa. Se diferencian así tres sistemas dentro de estas redes de distribución (76) (Figura 32):

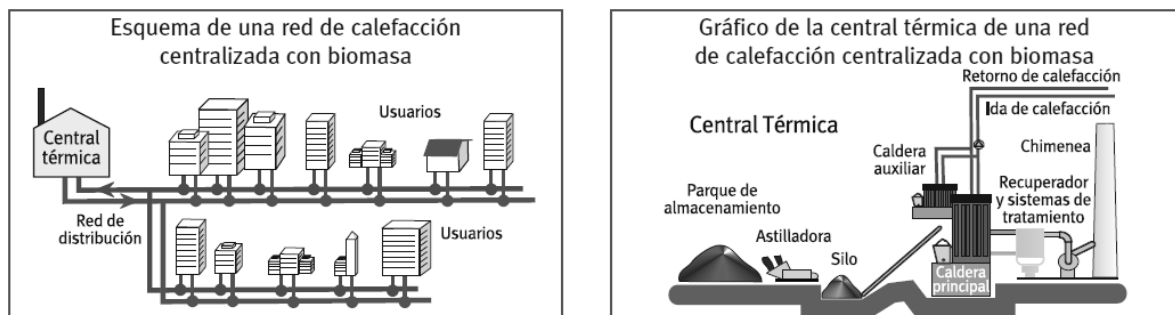


Figura 32 Sistemas que componen las redes de calefacción centralizada (77)

- **Central Térmica:** es el lugar donde se encuentran las calderas de combustión de la biomasa, el equipo de almacenamiento y carga y las bombas encargadas de distribuir el agua caliente por los edificios y retornar el agua fría saliente de los mismos. Son instalaciones que van desde los 500 kW hasta varios megas térmicos de potencia nominal.
- **Red de Distribución:** es el circuito cerrado de tuberías normalmente enterradas y aisladas térmicamente que llevan el agua a los puntos de consumo.
- **Zona de Consumo Final:** los puntos de consumo se alimentan de agua caliente a través de la acometida a la red de distribución. En esta acometida existe un intercambiador de calor (no se intercambia fluido ni presión con el punto de consumo) a través del cual se cede la energía térmica al sistema de calefacción y ACS. Cada punto dispone de un contador de energía para controlar el consumo de los mismos.

La ventaja de estos sistemas es que poseen un alto grado de eficiencia debido al rendimiento de las calderas, y es que a mayor tamaño, mayor será su rendimiento debido a la disminución de paradas y arranques provocando esto que funcionen en condiciones óptimas. Esto se traduce en un mejor comportamiento medioambiental, y es que pocas calderas grandes generan menos emisiones que muchas pequeñas (76). Las ventajas al cliente también son llamativas debido a la supresión de las labores de mantenimiento por parte de este, no debe desembolsar una gran inversión inicial y no debe tener caldera en la vivienda.

Andalucía cuenta con 4 instalaciones de este tipo, dos en Jaén (parque GEOLIT y la población de Quesada), una en Sevilla (población de Burguillos) y Granada (Huertor Tájar). Todas ellas proporcionan calor a edificios pertenecientes principalmente al sector terciario, la de red GEOLIT y la de Burguillos además son capaces de proporcionar frío para refrigeración (78).

Con las producciones anuales medias de AS en Andalucía, se podrían cubrir aproximadamente las necesidades térmicas de calefacción y ACS de unos 55.000 hogares en toda la comunidad autónoma. Dato obtenido a partir del análisis estadístico recogido por el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía en el informe sobre consumo de energía final (79).

Combustión para Aplicación Térmica Industrial

Actualmente, esta es la valoración más aplicada para la AS, principalmente en hornos industriales para secado, cerámicos y calefacción para explotaciones ganaderas. Es en los últimos años cuando el uso de esta biomasa para calderas y estufas domésticas ha cobrado más importancia. En muchos otros procesos industriales también se requiere de flujos de energía térmica como por ejemplo para producción de agua caliente, de aceite térmico y climatización entre otras aplicaciones.

En este caso, la demanda térmica suele ser mucho mayor que para la aplicación de climatización residencial y además se prolonga durante todo el año. Es por esto que se requieren de calderas de un tamaño mucho mayor y de un stockaje mas complejo y completo de combustible, así como de sistemas auxiliares para el movimiento del combustible, depuración de gases e intercambiadores de mayor embergadura. Las calderas que mejor se adaptan a las propiedades de la AS son las de combustión en masa con parrilla inclinada debido al tamaño relativamente grande y el carácter heterogéneo de esta.

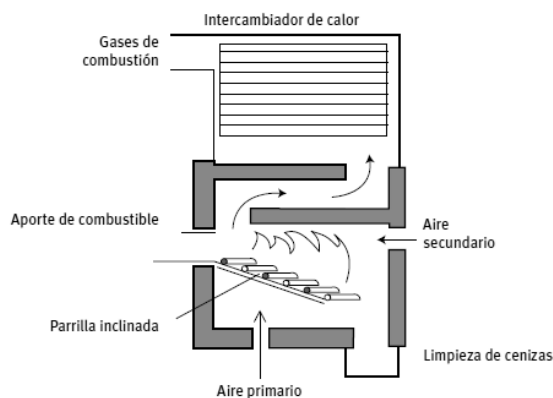


Figura 33 Caldera de combustión en masa con parrilla inclinada (80)

Combustión para Generación Eléctrica y Cogeneración

La tercera aplicación de la combustión de biomasa es aquella dirigida a la generación de electricidad. Debido a las propiedades físico – químicas de la biomasa, las diferencias técnicas con las plantas de generación eléctrica mediante combustibles fósiles son notorias. La mayor cantidad de humedad, cenizas y menor poder calorífico hace que se requieran calderas de mayor tamaño para una misma potencia generada, sistemas de purificación de gases más eficientes y costes de mantenimiento más elevados (Figura 34). Todo esto encarece la inversión y el coste de operación y mantenimiento haciéndolas menos rentables.

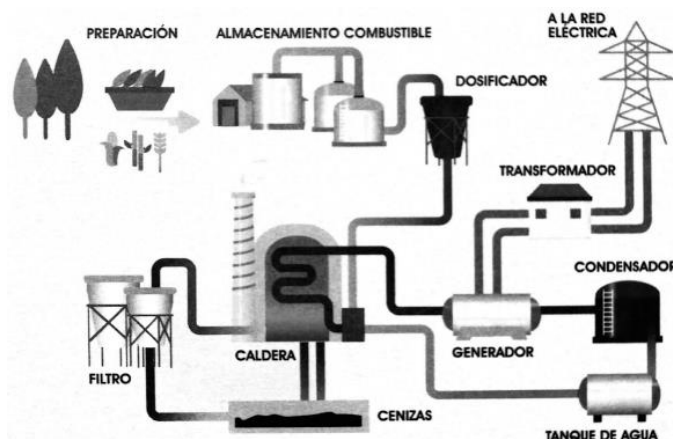


Figura 34 Planta térmica de biomasa para la generación eléctrica (76)

Aun así, la electricidad es la base de todas las economías modernas y es fundamental que el mix energético de España, con la variedad de recursos propios que dispone, posea una mayor generación a partir de biomasa. Esto aumentaría la estabilidad del sector de la producción, lo haría menos dependiente de terceros y con un balance de costes más positivo.

La aplicación más común para generar electricidad con biomasa es mediante la generación de vapor en una caldera de combustión e introducirlo en una turbina de vapor incluida en un ciclo Rankine. Es interesante el uso de la cáscara de almendra como co – combustible en plantas térmicas de generación. Esto significa la adición de un porcentaje concreto de biomasa junto con combustibles fósiles. Está demostrado, que la mezcla de biomasa con combustibles fósiles tiene unas connotaciones medioambientales positivas al reducir las emisiones de CO₂ entre otras en el proceso de combustión. Es una opción interesante en la transición energética hacia tecnologías renovables pero no una solución definitiva ya que se debe tender a la sustitución completa de los combustibles fósiles por otras fuentes para la generación de energía eléctrica.

Una aplicación que combina ambas tecnologías (generación de calor y generación de electricidad) es la cogeneración. Esta solución se define como la producción conjunta de calor y/o frío y energía eléctrica con un valor económico justificable (81).

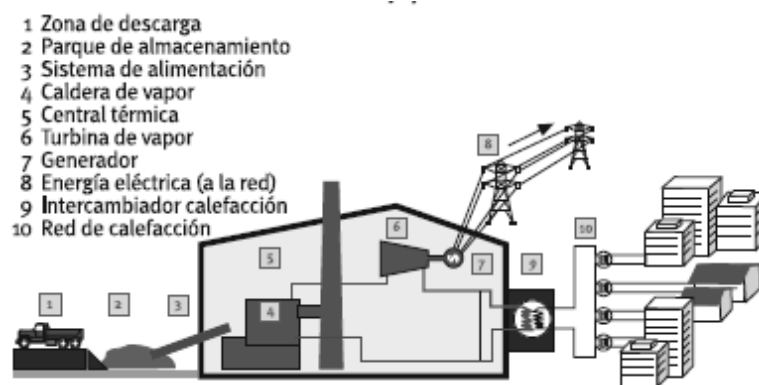


Figura 35 Planta térmica de biomasa para cogeneración con aplicación de calefacción doméstica (80)

Andalucía es la principal comunidad productora de energía eléctrica y cogeneración a partir de biomasa del mix energético nacional, con una capacidad del 33,7% del total nacional, aportando a la red eléctrica un total de 273,98 MW. Actualmente existen 13 plantas de combustión de biomasa destinadas a la producción de electricidad y 3 a la cogeneración (82).

Tabla 11 Centrales térmicas andaluzas destinadas a la cogeneración (82)

CENTRAL TÉRMICA	BIOMASA	POTENCIA (MW)	INSTALACIÓN	PROVINCIA
Agroenergética de Baena	Orujillo, Astilla	25,00	2002	Córdoba
El Tejar (Oleícola) Autogeneración	Orujillo	5,65	1999	Córdoba
Agroenergetica de Palenciana	Orujillo, Astilla	5,37	2007	Córdoba

Tabla 12 Centrales térmicas andaluzas destinadas a la generación eléctrica (82)

CENTRAL TÉRMICA	BIOMASA	POTENCIA (MW)	INSTALACIÓN	PROVINCIA
ENCE BIOMASA III	Astilla	50,00	2019	Huelva
Vetejar	Orujo, Astilla	12,90	2000	Córdoba
Bioenergía Santamaría	Orujillo, Astilla	14,30	2006	Córdoba
Fuente de Piedra	Orujillo, Astilla	8,04	2004	Málaga
Severaes	Poda de olivo	0,10	2009	Córdoba
Aldebarán energía del Guadalquivir	Poda de olivo, Astilla	6,00	2010	Jaén
Bioenergética Egabrense - Cabra	Orujillo, Astilla	8,00	2006	Córdoba
Bioenergética de Linares	Orujillo, Astilla	15,00	2009	Jaén
ENCE I (CENER Biomasa)	Astilla	40,95	2009	Huelva
Biomasa Puente Genil	Orujillo, Astilla	9,82	2006	Córdoba
La Loma	Orujillo, Astilla	16,00	2002	Jaén
Extragol	Orujillo, Astilla	9,15	2003	Málaga
ENCE BIOMASA II	Astilla	50,00	2012	Huelva

En estas centrales térmicas, se consumió en el año 2016 un total de 559.762 toneladas de orujillo. Debido a la ingente generación de orujillo como residuo en las empresas extractoras (entre 1.200.000 y 1.450.000 toneladas anuales) y la gran concentración del mismo en amplias regiones de la comunidad, este es el combustible más utilizado por las plantas listadas (83).

En cambio, la producción de AS en Andalucía, como ya se introducía, es de 76.600 toneladas anuales, y su distribución es muy dispersa en el territorio, lo que hace de este residuo menos interesante para su uso como alimentación de una planta térmica exclusiva de este. En propiedades para la combustión (poder calorífico, humedad, cenizas...), el orujillo es muy similar a la AS, con la ventaja de esta segunda de que el secado no es necesario. Sería así interesante el análisis de la co – combustión de orujillo con AS para conocer comportamiento térmico, emisiones y otros parámetros en plantas térmicas.

Desde el punto de vista de la eficiencia energética, la opción de combustión para la generación de calor resulta más interesante debido a que el rendimiento del proceso es de aproximadamente el 90% (dependiendo del tipo de caldera), mientras que para la generación de electricidad mediante ciclo de vapor, que es la tecnología más recurrida, solo se aprovecha entorno al 25% de la energía disponible en el combustible (81).

4.1.2.2. Gasificación

Introducción

La gasificación es un tratamiento termoquímico que busca la transformación de materia sólida, líquida o gaseosa, que contenga carbono en su composición, en un producto valorizable como combustible gaseoso o como materia prima química denominada comúnmente como syngas. Esta corriente está compuesta principalmente de CO, H₂, CO₂ y CH₄.

Una de las vías de valorización del syngas es la combustión para producir calor o generar electricidad en motores de combustión interna alternativa (MCIA) para pequeñas potencias, plantas de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) para grandes potencias o en turbinas de gas para cogeneración (IBGPP). Todas estas alternativas son de alta eficiencia y logran un rendimiento eléctrico en torno al 30 – 40%, superior al conseguido con el ciclo de Rankine simple. También la gasificación tiene unas pérdidas de energía disponible en la biomasa inicial (haciendo referencia al PCI) derivadas de las pérdidas de calor de los equipos, reacciones endotérmicas y procesos de adecuación “downstream” del syngas (84).

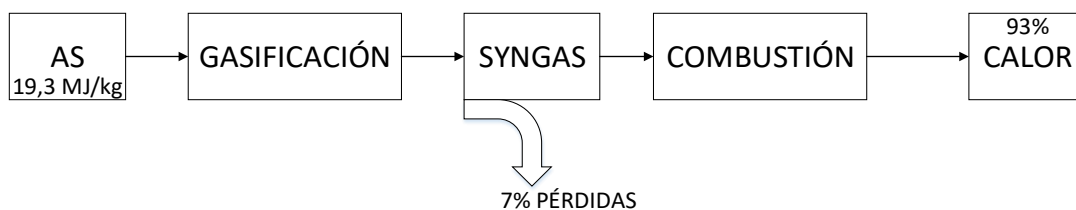


Figura 36 Proceso de generación de calor mediante gasificación (85)

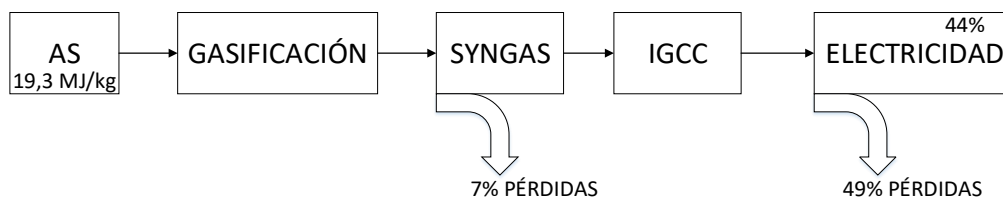


Figura 37 Proceso de generación de electricidad mediante gasificación (85)

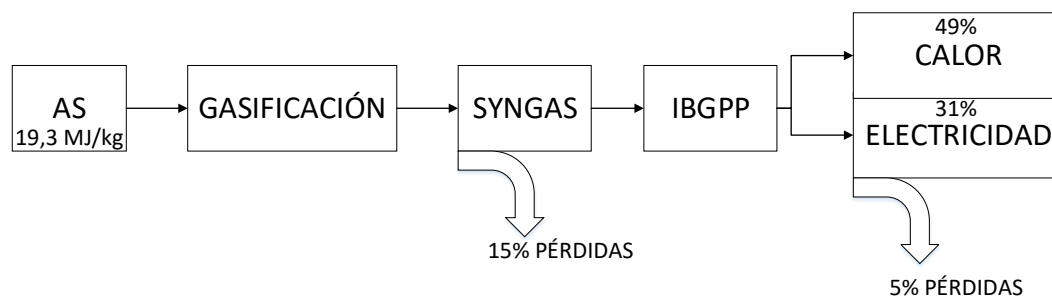


Figura 38 Proceso de cogeneración mediante gasificación (85)

Otras de las aplicaciones del syngas es la obtención de hidrógeno. El hidrógeno está llamado a ser un potencial sustituto de los combustibles fósiles en aplicaciones energéticas. Además, actualmente la principal fuente de hidrógeno comercial existente es la transformación química del gas natural por lo que con la gasificación se lograría una ruta alternativa de síntesis de hidrógeno, sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

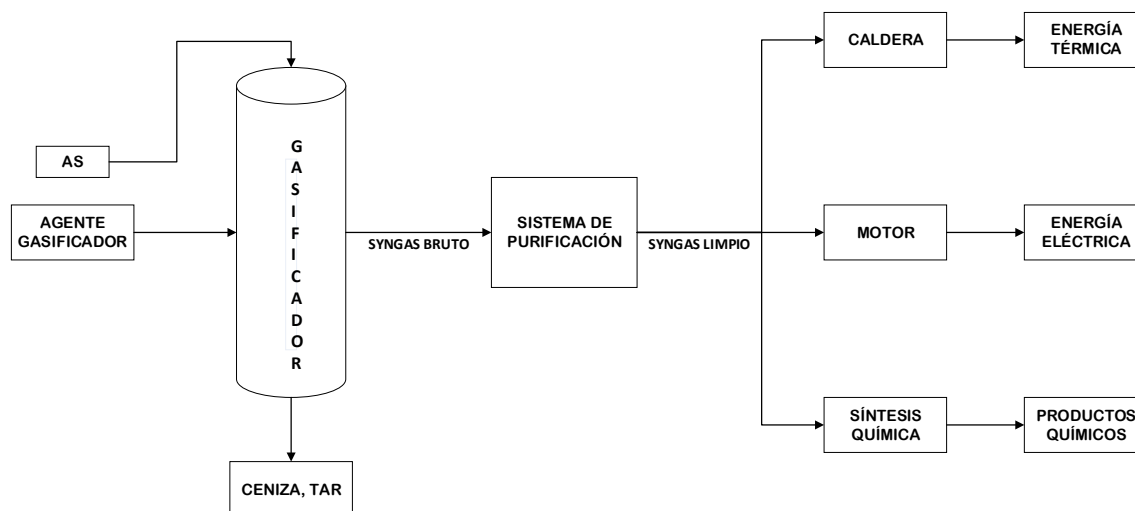


Figura 39 Vías de aprovechamiento del syngas a partir de AS. Elaboración propia.

La última potencial vía de aprovechamiento del syngas obtenido de la AS, es su aplicación en síntesis química. El syngas puede ser la materia prima para la obtención de gran cantidad de productos químicos como el metano, naftas, metanol, amoníaco. Estos compuestos a su vez son los precursores de otros como las olefinas aromáticas (gasolinas), ácido acético, etanol, etileno, tolueno, etilenglicol, isobutano, compuestos muy utilizados para la obtención de combustibles líquidos, polímeros y fertilizantes entre otros. Todos ellos se obtienen actualmente de hidrocarburos fósiles.

El proceso de gasificación consiste en la elevación de la temperatura de la materia que se desea transformar en un reactor donde se ha adecuado un medio de reacción con una cantidad limitada de oxígeno. Esta atmósfera baja en oxígeno se logra mediante la introducción de un agente gasificador que puede ser vapor de agua, aire, oxígeno, dióxido de carbono, hidrógeno o agua supercrítica (en caso de usar aire u oxígeno deberá ser en proporciones inferiores a las requeridas para la combustión, entre un 6 – 16% del oxígeno estequiométrico). El poder calorífico del gas obtenido y su composición tienen una relación directa con el tipo de agente gasificador utilizado.

Tabla 13 Influencia del agente gasificador en el poder calorífico del producto obtenido (86)

Agente Gasificador	Poder Calorífico (MJ/Nm ³)
Aire	4 – 7
Vapor	10 – 18
Oxígeno	12 - 28

Comparativa entre Gasificación y Combustión

Tanto la combustión como la gasificación transforman la biomasa en gas, pero esta transformación es bien diferente en su fundamento (86):

- La corriente gaseosa obtenida de la gasificación posee aplicación y por tanto un valor añadido. Los gases de combustión por el contrario, en la mayoría de los casos, se consideran como una corriente de desecho.
- Se puede considerar que la gasificación compacta la energía de la biomasa en los enlaces de los gases generados mientras que la combustión la libera.
- La gasificación tiene lugar en una atmósfera reductora por lo que se requiere de calor para que tenga lugar mientras que la combustión se desarrolla en una atmósfera oxidante liberando calor.

La gasificación permite mitigar en cierta medida las desventajas que posee la AS con respecto a los combustibles fósiles: como la complejidad en la manipulación y transporte, el volumen de almacenaje requerido y la baja densidad energética. Se consigue así con este proceso la reducción del volumen de este biocombustible logrando una mayor densidad energética, su transformación en un gas que facilita su manejo, almacenaje y transporte y se elimina la reactividad biológica que puede provocar la degradación de la cáscara (39).

Con la gasificación de la AS se lograría un mejor comportamiento energético en una posterior combustión del syngas ya que (86):

- Aumenta el poder calorífico debido a la eliminación de compuestos no combustibles como el agua y el nitrógeno que se retira del syngas con facilidad en forma de N₂ o NH₃
- Se elimina la presencia de azufre en el combustible en forma de H₂S, fácilmente separable por absorción y valorizable como subproducto
- Se reduce el ratio O:C, que según el diagrama de Van Krevelen, supone un aumento del poder calorífico

Tabla 14 Comparación de la densificación energética del syngas (86)

COMBUSTIBLE	MJ/kg
AS	19,03
Syngas (CO:H ₂ =1:3 en peso) (86)	24,00
Gas natural (86)	56,00

En caso del uso del syngas para su combustión y generación de electricidad (por ejemplo con tecnología IGCC), ofrece importantes ventajas con respecto a la combustión directa de biomasa, aunque en primera estancia pueda parecer lo contrario. Esto se debe a que (86):

- La generación de gases de combustión es mucho menor. Esto se traduce en una reducción de costes debido al menor tamaño de los equipos de tratamiento de gases de combustión e impuestos de emisiones
- La concentración de CO₂ en los gases de combustión es mucho mayor lo que facilitaría las posibles futuras medidas de captura y almacenamiento de CO₂
- Las emisiones de compuestos contaminantes como el SO_x, NO_x y partículas, como ya se ha comentado anteriormente, son menores (Figura 40)
- Para pequeñas potencias de generación, los packs de gasificación – motor de combustión son más viables económicamente que un sistema de combustión compuesto por caldera, turbina y condensador
- La gasificación permite la poligeneración, consistente en la derivación de parte del syngas producido como corriente de materia prima para síntesis química y el resto para la generación de calor y/o electricidad

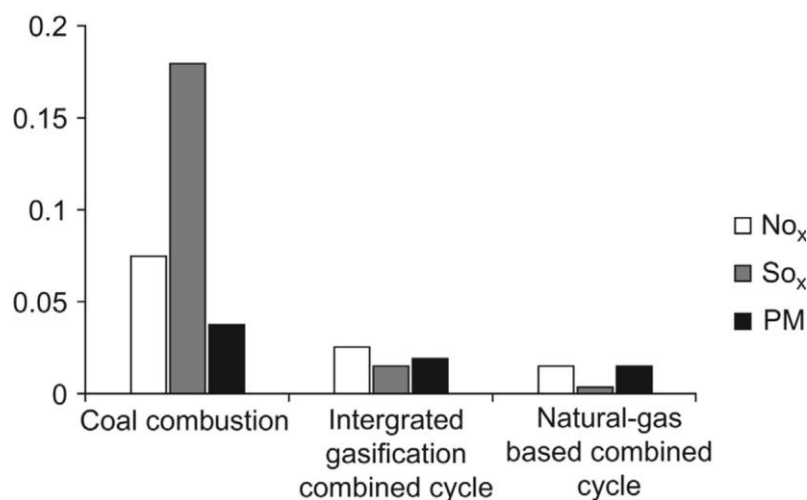


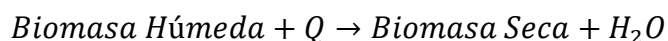
Figura 40 Comparación de las emisiones de diferentes métodos de generación eléctrica. PM hace referencia a la emisión de partículas sólidas (86)

Otro factor muy importante que hace que la gasificación sea más interesante con respecto a la combustión, desde el punto de vista de la economía circular, es que otorga un valor añadido a la biomasa por transformarla en un producto valorizable y prolonga su vida útil aunque sea en otro estado físico. Esto es aplicable sobre todo, a la vía de aprovechamiento del syngas para la síntesis química.

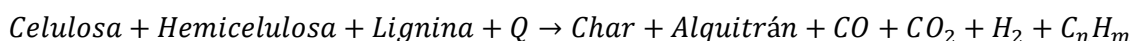
Fundamento Químico

Las reacciones químicas que llevan la transformación de la AS hasta un producto gaseoso consisten en la rotura de los compuestos orgánicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) en hidrocarburos más sencillos y de menor peso molecular y se pueden encuadrar en las siguientes etapas, que normalmente no ocurren en serie, si no que se solapan (87) (39):

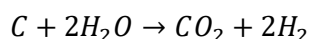
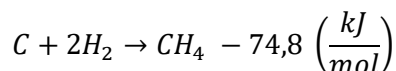
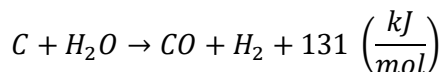
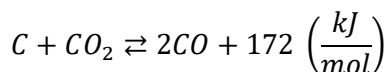
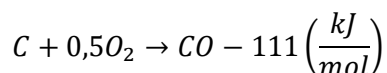
- *Secado*: ocurre durante el proceso de calentamiento de la biomasa hasta que se alcanzan los 100 °C en el reactor. Consiste en la eliminación de la humedad de la materia, requiriéndose entorno a 2260 kJ por cada kg de agua de humedad evaporada. Aquí, la ventaja del uso de AS para gasificación es notoria por sus bajos valores de humedad comparados con otras biomásas de origen residual industrial.



- *Descomposición térmica*: a partir de los 100 °C comienza la liberación de los componentes más volátiles de la AS procedentes de la rotura de las moléculas de hidrocarburos en compuestos más sencillos y gaseosos (CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos de cadena corta). Esta descomposición se denomina pirólisis si el proceso de calentamiento de la biomasa ha sido rápido y carbonización si ha sido lento. En esta etapa se forma alquitrán por la condensación de los gases volátiles condensables. Este producto genera grandes complicaciones en el proceso de gasificación. Se generan además una fase sólida conocida comunmente como char. Se trata de un sólido compuesto principalmente por carbono y algunos hidrocarburos.



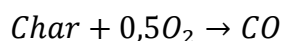
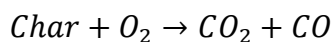
- *Gasificación del char*: en esta etapa tiene lugar principalmente la descomposición parcial del char y de las cadenas hidrocarbonadas que aún no se hayan fragmentado, en gases volátiles. Esto ocurre mediante una serie de reacciones entre los compuestos generados en la etapa anterior y el agente gasificador. Las reacciones de gasificación del char en función del agente gasificante son:



La velocidad a la que se desarrolla esta etapa está directamente relacionada con la reactividad del agente gasificador, siendo el oxígeno el más activo y por tanto el que permite que esta etapa sea más rápida, hasta cinco veces más que con vapor de agua y esta a su vez entre dos y cinco veces más rápida que con CO₂ que es el menos reactivo.

Al contrario de la etapa de descomposición térmica, esta es la que mayor tiempo supone de todo el proceso de gasificación.

La mayoría de las reacciones de gasificación son endotérmicas, sobre todo las de calentamiento, secado y pirólisis. Esta energía requerida, en lugar de aportarse de forma externa, lo que se hace es permitir que se den reacciones de combustión limitadas dentro del propio gasificador.



Como ya se ha comentado, en la transformación se genera un alquitrán que es perjudicial para el proceso y equipos de gasificación. Es por ello por lo que se puede recurrir a la gasificación catalítica que permite retirar de la corriente gaseosa los compuestos condensables que después iban a conformar los alquitranes. En este tipo de gasificación, se adiciona un catalizador que facilita la acción del agente gasificante produciendo la transformación de la parte condensable en CO y H₂. Los catalizadores más recurridos en bibliografía son las dolomitas (CaCO₃·MgCO₃) por la relación precio – eficacia que presentan. La producción de estos alquitranes viene dada por la composición de la alimentación de biomasa utilizada y de las condiciones de presión y temperatura de la reacción, por lo que el método a priori más inmediato y asequible para la reducción de su generación, es la optimización de dichos parámetros de reacción.

En el caso de que el syngas se vaya a destinar para la vía de síntesis química, es importante que el producto no contenga metano en su composición. Para su eliminación se recurre también a la catálisis mediante metales. Se pueden usar catalizadores como el K₂CO₃ y el Na₂CO₃ así como el níquel que también es óptimo para la reducción de alquitranes.

El tipo de gasificador con el que se obtiene un mejor resultado y rendimiento en syngas con AS es el de lecho fluidizado (Tabla 15). Este contiene un lecho de partículas de un sólido no combustible (arena, alúmina, material catalizador etc) que permite la transferencia de calor y el mezclado de los reactivos de forma homogénea. La biomasa se alimenta por la parte superior lateral y el agente gasificador que actúa a su vez como fluidizante, entra por debajo del lecho de partículas sólidas.

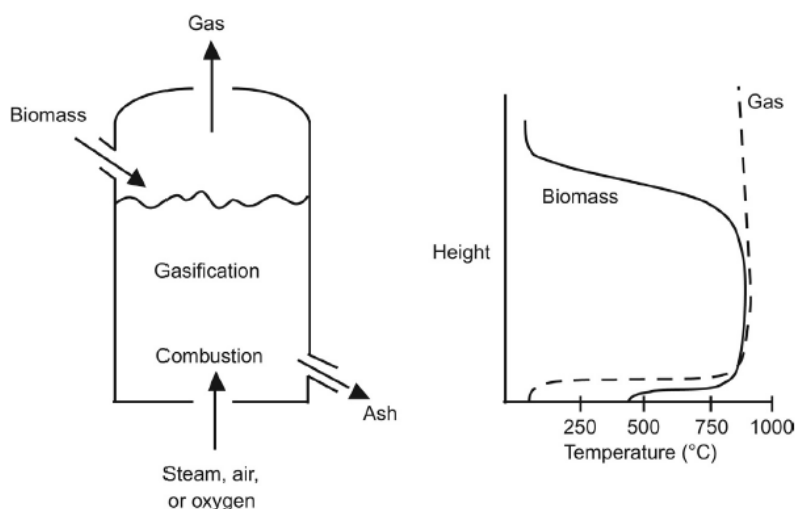


Figura 41 Gasificador de lecho fluidizado (86)

Es el óptimo para la AS ya que en el se logra un excelente contacto y mezcla entre el agente gasificante y la biomasa, facilitando el control de la temperatura en el equipo, así como la transmisión de calor y materia. Trabaja en un rango de temperaturas de gasificación entre los 700 y 900 °C (88).

Rendimiento De La Gasificación De AS

A pesar de lo novedoso de la tecnología, ya existen algunos casos de éxito asociados a empresas que aprovechan los residuos generados en sus procesos productivos para la generación de energía térmica y eléctrica mediante gasificación. Destacan así los casos de:

- *Movialsa III*: utiliza como alimentación la totalidad del bagazo de uva, orujillo y hueso de aceituna generado en sus procesos productivos y mediante una planta de cogeneración con gasificación de 4 gasificadores de lecho fluidizado y 3 motores de gas generan 6 MWe y agua caliente y vapor de agua para sus líneas de proceso.
- *Enamora*: consume AS en un equipo de gasificación de lecho fluidizado acoplado a un motor de combustión interna MCIA para la generación de electricidad.

Igualmente ha crecido la producción de artículos de investigación en esta tecnología en los últimos años debido al gran abanico de ensayos que se pueden llevar a cabo variando la naturaleza del agente gasificador, las condiciones de presión y temperatura y la estructura del gasificador a fin de alcanzar las condiciones óptimas. Se recoge una selección de resultados de gasificación de AS obtenidos de artículos de bibliografía:

Tabla 15 Recopilación bibliográfica de gasificación de AS

Ref.	Gasificador	Temperatura	Agente	H ₂ *	CO*	CH ₄ *	CO ₂ *	η	HHV
		°C	**	%	%	%	%	(Nm ³ /kg _{biomasa})	(MJ/Nm ³)
(89)	Semicontinuo	460	W	29,4	10,9	4,3	43,8		
(90)	Semicontinuo	300	W + NaOH	17,0	8,0	4,0	80		
(40)	L. fijo	800	A	33,6	29,3	13,0	24,1	1,85	6,5
(91)	L. fluidizado	750	A	29,8	32,2	6,3	31,7		6,0
(25)	L. fluidizado	800	S	47,3	26,7	6,7	19,3	1,5	
(91)	L. fluidizado	950	S	47,0	24,5	7,5	21,0		12,0
(88)	L.fluidizado	900	S – A 70 – 30	33,0	18,6	8,4	40,0	0,9	8,84

* Composición expresada libre de N₂ ** W = Agua ; A = Aire ; S = Vapor

De estos ensayos los autores concluyen que existe una relación directa entre el contenido en volátiles, composición en carbono y poder calorífico superior de la biomasa en la producción de gases combustibles así como en el poder calorífico del syngas. Es importante destacar también que:

- A mayor grado de humedad de la biomasa, mayor será el porcentaje de H₂ en el gas
- La celulosa es el mayor contribuyente de la formación de alquitranes en la gasificación. Mientras que por lo general, la hemicelulosa tiende a producir más gases y menos alquitranes que la celulosa

- El alto contenido en potasio genera deposiciones y costras en los equipos de gasificación

Con la producción media anual de una empresa descascarilladora de 800 toneladas, se podría abastecer en función de la tecnología utilizada a aproximadamente:

- *Combustión para generación de calor* (Figura 36): 520 hogares de energía térmica para calefacción y agua caliente sanitaria
- *Generación de electricidad mediante IGCC* (Figura 37): 530 hogares de energía eléctrica
- *Cogeneración de energía térmica y eléctrica mediante IBGPP* (Figura 38): 270 viviendas de energía térmica y 375 de electricidad

Estos valores se han obtenido a partir de los valores recogidos en el análisis estadístico recogido por el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía en el informe sobre consumo de energía final (79).

Si en lugar de comercializar toda la energía generada mediante alguna de las tecnologías anteriormente descritas, se autoconsume parte de esa energía con el fin de cubrir los requerimientos de los diferentes equipos, oficinas y servicios auxiliares de la propia planta, se lograría el autabastecimiento energético de la planta con el consecuente ahorro económico que esto supondría para la empresa descascarilladora.

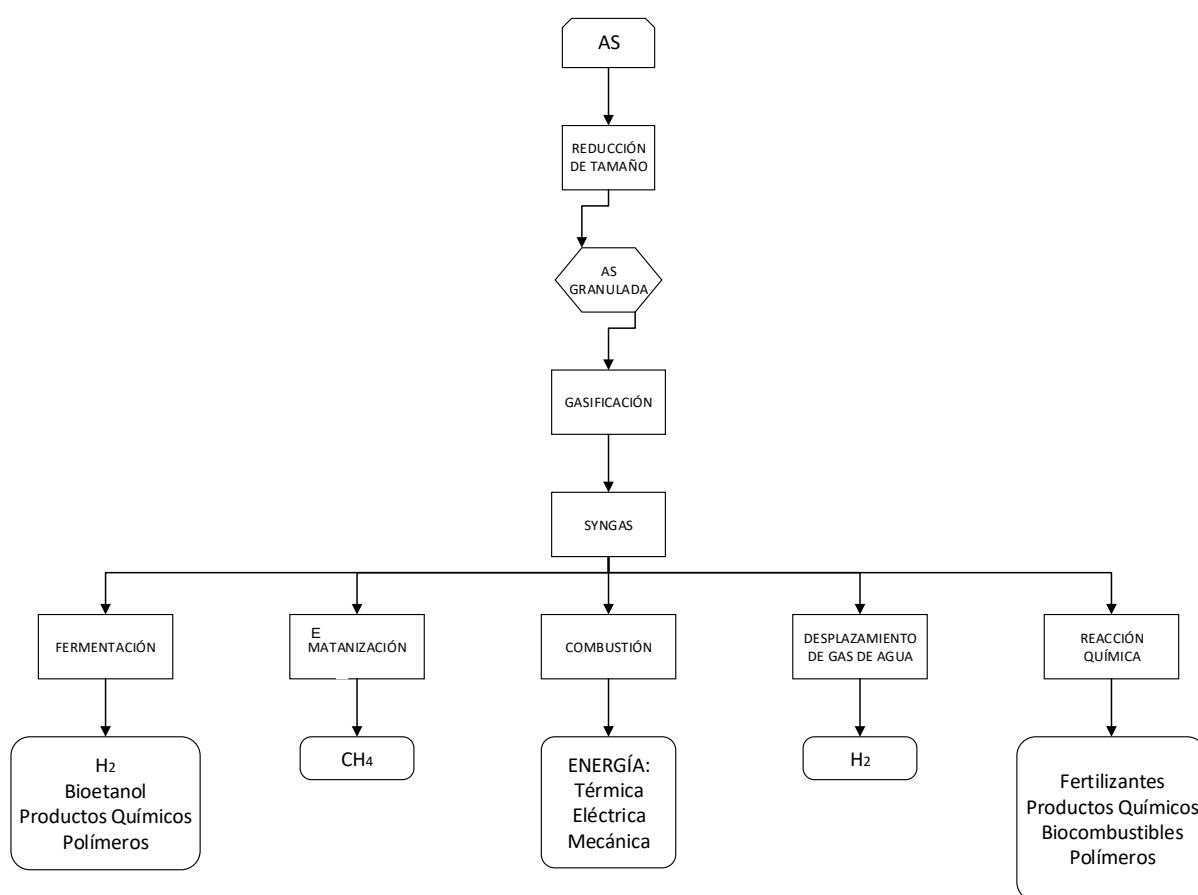


Figura 42 Proceso de biorrefinería: Gasificación. Elaboración propia.

4.1.2.3. Pirólisis

Es una transformación termoquímica que permite la descomposición de la biomasa en un abanico de productos valorizables en los tres estados de la materia: gas incondensable, una parte sólida compuesta por las cenizas y material carbonoso (biochar) y una fase líquida (bioaceite). Este proceso se lleva a cabo prácticamente en ausencia de oxígeno para evitar las reacciones de gasificación y combustión o limitar al mínimo su extensión.

La pirólisis es una tecnología llamada a ser una gran solución para la obtención de fueles y productos químicos a partir de biomasa, reduciendo así el consumo de productos refinados del crudo de petróleo tal y como se introducía en la definición de biorrefinería. El principal obstáculo para su aplicación a escala industrial es el limitado conocimiento que se tiene de la transformación y la gran variabilidad química que implica el proceso (92).

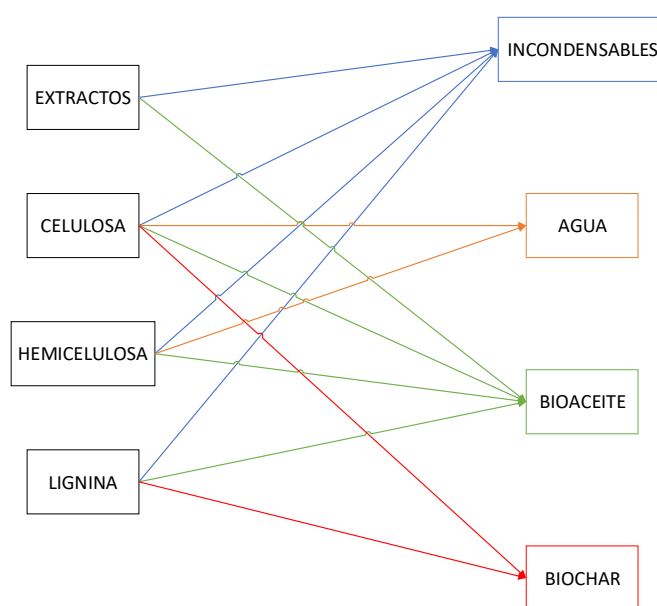
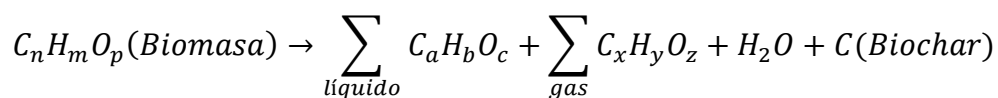


Figura 43 Productos de pirólisis (93)

Desde el punto de vista de la economía circular, esta vía de valorización es idónea ya que se prolonga la vida útil de la AS, aunque en otro estado de agregación. Además, es una transformación que prácticamente no genera residuos debido a que todos los productos generados en el mismo son aprovechables.

Las reacciones que ocurren en este proceso, a temperaturas comprendidas en el rango de 300 – 650 °C, son básicamente de craqueo por las cuales, las moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina se rompen en moléculas más pequeñas y simples (86).



En la reacción de pirólisis se pueden distinguir cuatro etapas (94):

1. *Secado*: ocurre a la temperatura de ebullición del agua y tiene lugar en los primeros momentos de la reacción. Se da la eliminación de la humedad superficial de la AS.
2. *Fase inicial*: se da la volatilización de compuestos de bajo peso como el CO_2 , CO y vapor de agua. Tiene lugar en el rango de temperaturas entre los 100 y 250 °C y debido a las reacciones que tienen lugar en ella (deshidrogenación y descarboxilación de hemicelulosa y lignina) esta etapa es exotérmica. Se observa que la pérdida de masa de la muestra es prácticamente inapreciable. En esta etapa la celulosa sufre un proceso de despolimerización dando lugar a un producto intermedio conocido como “celulosa activa” que se trata de azúcares anhídridos y oligómeros.
3. *Pirólisis primaria*: se liberan los vapores condensables, es decir, se volatilizan los compuestos de un mayor peso molecular debido a la rotura de los enlaces glucosídicos de la celulosa y hemicelulosa. También se da el craqueo térmico de aquellos compuestos químicos que luego van a conformar el biochar. Tiene lugar entre los 250 y pasados los 450 °C y se vaporiza entorno al 80% de la masa de la muestra.
4. *Pirólisis secundaria*: tiene lugar un segundo craqueo del vapor generado en la etapa anterior obteniéndose biochar secundario y gases incondensables. Este biochar secundario se obtiene por la degradación del biochar anteriormente formado, liberando CO , CO_2 y aromáticos por un proceso de descomposición de la lignina que compone esta fase. Puede ocurrir desde los 400 a los 900 °C.

Estas etapas se pueden deducir también del análisis termogravimétrico (TG) de la AS, que además va a permitir prever las temperaturas de operación de pirólisis, así como el grado de conversión de la biomasa. En la siguiente gráfica (Figura 44) se presenta un análisis termogravimétrico de AS donde se representa la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura.

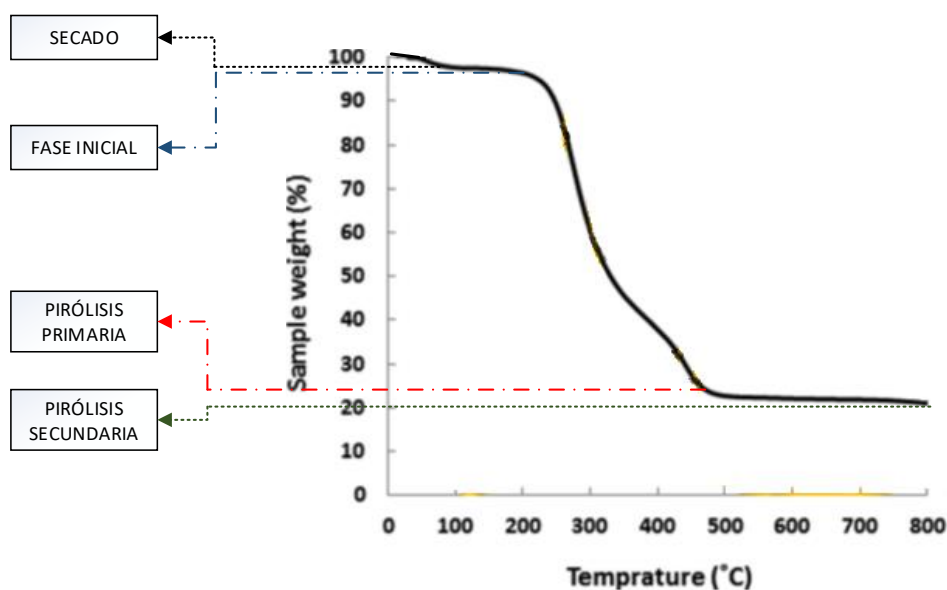


Figura 44 Etapas de la pirólisis. Las marcas de etapa señalan la temperatura final de la misma (89)

Desde el punto de vista energético, el proceso pirolítico está compuesto una gran variedad de reacciones, unas son endotérmicas (despolimerización, craqueo a bajas temperaturas, craqueo secundario) y otras exotérmicas (deshidratación, carbonización, craqueo a altas temperaturas ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$)). Es importante realizar un minucioso balance energético para conocer la capacidad autotermal del proceso, esto es, que una vez alcanzada la temperatura de operación, las reacciones exotérmicas liberen la suficiente energía para abastecer a aquellas endotérmicas así como las pérdidas de calor del reactor y el calentamiento de la alimentación. Normalmente esto no es posible por lo que se debe añadir una fuente de calor externa o quemar parcialmente el char obtenido o parte de los gases incondensables (86).

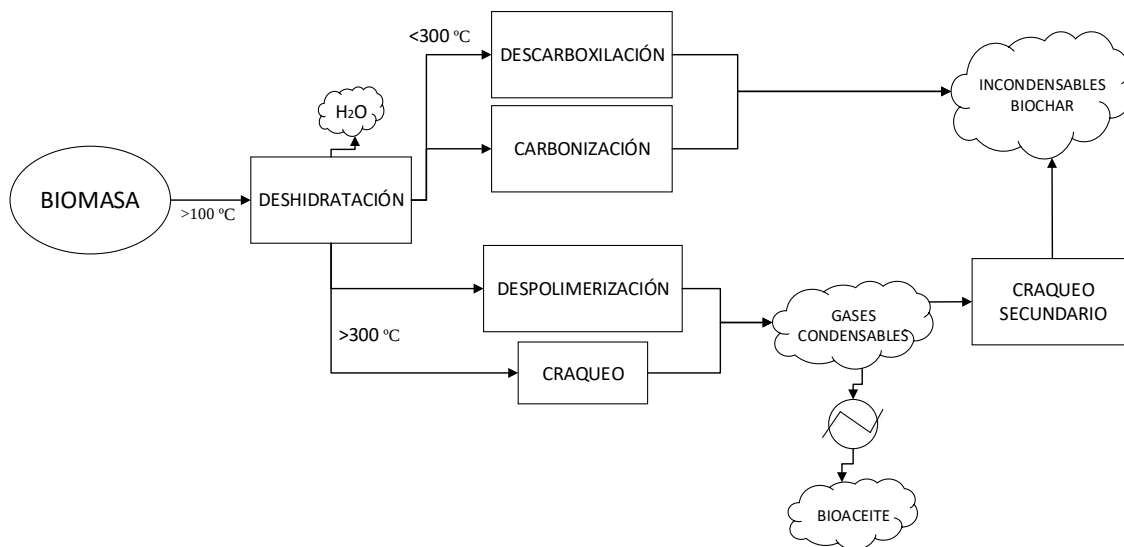


Figura 45 Reacciones de pirólisis (86)

Los productos obtenidos de la reacción son (86):

BIOACEITE

Se trata de un fluido negro de carácter alquitranado, compuesto principalmente por hidrocarburos y un porcentaje de agua variable que ronda el 20%. Esta fracción procede principalmente de la descomposición térmica (despolimerización y fragmentación) de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Los principales compuestos químicos presentes en esta fase son:

- Fenoles
- Furanos
- Cetonas
- Aldehidos
- Azúcares
- Hidrocarburos de bajo peso molecular
- Ácidos carboxílicos

El ácido acético, presente en relativa elevada concentración en el bioaceite, es uno de los reactivos más usados para síntesis orgánica en la producción de plásticos, detergentes o farmacia entre otros. Igualmente se puede numerar una gran cantidad de aplicaciones para el resto de compuestos presentes en el bioaceite, dándole a este un gran potencial para el refinado y obtención de precursores químicos.

BIOCHAR

Compuesto por carbono entre el 50 – 90%, oxígeno, hidrógeno, entre el 0 – 40% de volátiles, 1 – 15% de humedad y entre 0,5 – 5% de cenizas. Debido a su elevado poder calorífico tiene un gran interés como biocombustible sólido y también gracias a su elevada superficie específica posee aplicaciones relacionadas con procesos de adsorción (86). Este producto también salda comercial en el sector agrícola para la enmienda de suelos. Debido a su composición, la adición de biochar en los terrenos de cultivo permite reponer a este de elementos como el calcio, magnesio, potasio o cobre entre otros requeridos por las plantas para su crecimiento. Además permiten la regulación del pH del suelo y la mejora de la compactación y densidad de este (95).

GAS

En una primera etapa de la pirólisis, la descomposición primaria, se liberan dos tipos de gases: un vapor compuesto por los gases condensables y un gas primario que posee los gases incondensables. El vapor, compuesto por partículas pesadas, se condensa en un enfriador y da lugar al bioaceite. La parte no condensable es una mezcla de compuestos ligeros como el H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , etano y etileno. El poder calorífico de esta fase está en torno los 10 y 20 MJ/Nm^3 .

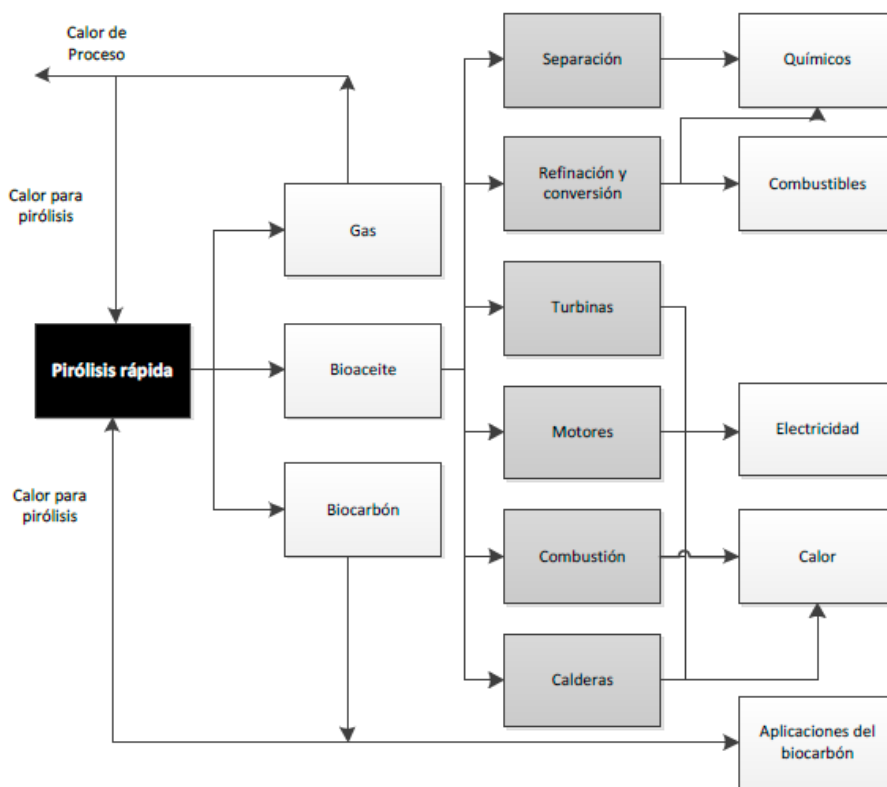


Figura 46 Aprovechamiento de los diferentes productos pirolíticos (94)

De estos tres productos (biochar, gas y bioaceite), el que mayor interés tiene, y por el cual es alto el potencial de la pirólisis de AS, es el bioaceite. Esto se debe a que la pirólisis se considera un método efectivo de obtener biocombustibles líquidos con ventajas con respecto a los procesos clásicos (fermentación y digestión) como son los cortos tiempos de reacción y que no precisa de importantes pretratamientos. Este aceite tiene el potencial de ser mezclado con los combustibles fósiles actuales de transporte o ser refinado químicamente para obtener compuestos muy requeridos en la industria como el metanol, fenoles, catecol, ácido carboxílico y furfural entre otros (96) (97).

Las ventajas que presenta este bioaceite con los combustibles fósiles son (94):

- Un 50% menos de emisiones de NO_x
- Considerando el balance de CO₂ neutro, las emisiones derivadas de su combustión también lo son
- Menor viscosidad, lo que facilita su almacenamiento, distribución y bombeo
- Connotaciones medioambientales positivas en los procesos de extracción y refino
- Disminución de la dependencia energética del país

Existen varias limitaciones, debido a las propiedades químicas de estos aceites que complican en la actualidad su uso como fueles de automoción (96)

- *Contenido en componentes polares oxigenados:* varía entre el 30 y el 40% del bioaceite. Este alto contenido implica que el poder calorífico sea bajo, disminuye la miscibilidad en hidrocarburos complicando su mezclado con fueles de origen fósil. Además, aumenta su reactividad y por tanto son menos estables.
- *Contenido en agua:* igualmente disminuye el poder calorífico y además en motores de combustión provoca desajustes en los tiempos de ignición.
- *pH:* en los bioaceites tiene valores ácidos (2 – 3). Esto implica afecciones a materiales como el acero, el aluminio y algunas aleaciones. Este valor de pH viene dado por compuestos como el ácido carboxílico y los fenoles.
- *Viscosidad:* posee una viscosidad similar al crudo de petróleo, pero con un aumento moderado de la temperatura permite con facilidad su bombeo.
- *Actividad química:* debido al contenido en compuestos oxigenados, con el paso del tiempo en el bioaceite ocurren una serie de reacciones que generan compuestos de alto peso molecular y agua, lo cual provoca un empeoramiento de las propiedades del bioaceite (disminución de la volatilidad, aumento de la viscosidad...). Esto se debe a que ocurren reacciones de polimerización como la esterificación entre ácidos orgánicos con alcoholes, eterificación, homopolimerización e hidratación de aldehídos y la condensación de olefinas.

Para solventar estos inconvenientes se han estudiado posibles soluciones técnicas de refinería y así adecuar el bioaceite para su utilización como fuel. Son útiles, entre otras, el craqueo catalítico, hidrocracking, reformado con vapor o esterificación. Una posible vía de “upgrading” o procesamiento del bioaceite para su adecuación al mercado de combustibles sería:

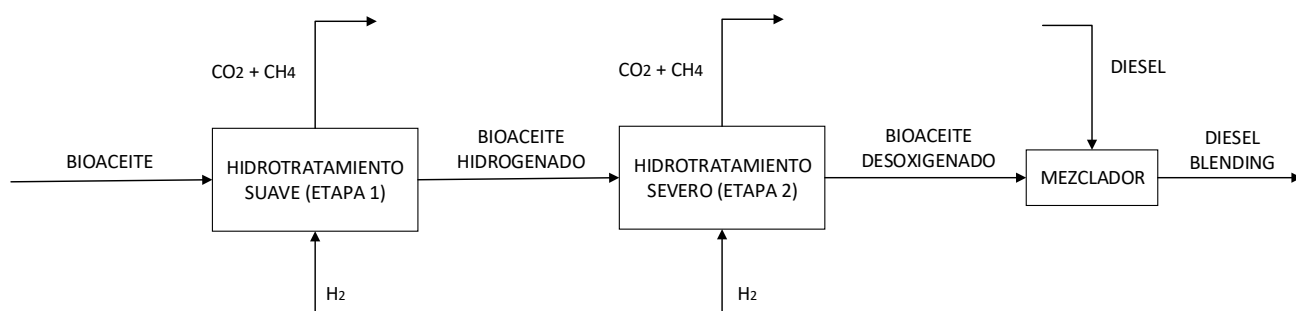


Figura 47 Procesamiento upgrading de bioaceite pirolítico (94)

La pirólisis permite la densificación energética de la biomasa en el biochar, mientras que en el bioaceite y gases se obtiene un menor poder calorífico. Así, mientras que la AS tiene un PCS sobre los 19 MJ/kg, el biochar posee un poder calorífico superior de 20 – 25 MJ/kg, el bioaceite ronda los 5 – 10 MJ/kg y el gas en el rango de 10 – 25 MJ/nm³ (86).

Los parámetros fundamentales que determinan esta transformación y la fracción relativa de productos (biochar, bioaceite y gas) que se obtiene son (86) (94):

- Velocidad de calentamiento: calentamientos rápidos a temperaturas entre los 400 °C y 600 °C supone una mayor generación de fase líquida mientras que un calentamiento lento hasta esa misma temperatura se traduce en un mayor rendimiento en biochar. Esto se debe a que con tasas de calentamiento altas (> 1000 °C/min) se favorecen las reacciones de despolimerización de la celulosa y hemicelulosa, se minimizan los tiempos de residencia de los compuestos más volátiles dentro de la partícula de biomasa por lo que no se da lugar a las reacciones de craqueo secundarias del bioaceite. Este parámetro también afecta a la calidad del biochar, y es que con altas tasas de calentamiento se obtiene un sólido con menor volumen de poros y área superficial específica.
- Temperatura de pirólisis. La biomasa se calienta a un ritmo determinado en función de los productos deseados hasta la temperatura idónea y en esas condiciones se mantiene la biomasa en el reactor durante un intervalo de tiempo concreto. Así, una temperatura de pirólisis baja aumenta la producción de biochar, aunque un aumento de esta supone un incremento del poder calorífico del mismo. Con respecto a la producción de bioaceite en función de la temperatura, se ha demostrado que tienen una relación parabólica, con un máximo de producción en el rango de 400 – 450 °C. Si se aumenta esta temperatura aumenta la probabilidad de craqueo secundario de los gases condensables, generando por tanto mayor fracción de incondensables. Es importante recalcar que este parámetro también afecta a la composición química de los bioaceites:
 - 300 – 400 °C: ácido fórmico, metanol, etano, etileno, formaldehído, acetona, ácido cianhídrico
 - >400 °C: benceno, ácidos carboxílicos, fenoles, p-cresol, furanos, furfural
 - >580 °C: benceno, naftaleno, cresol, tolueno y antraceno
 - >700 °C: pirenos, fenantreno, antraceno

Se conoce que el aumento de la temperatura se traduce en una mayor estabilidad química de los componentes del bioaceite.

- Tiempo de residencia durante el cual, y a la temperatura de pirólisis, se mantiene la biomasa. Los tiempos de residencia de la biomasa deben ser altos para asegurar la total desvolatilización de la misma, por el contrario, los gases deben tener una salida del reactor y enfriamientos rápidos para favorecen la obtención de fase líquida (bioaceite) evitando así que ocurran las reacciones de craqueo secundarias.
- Presión: un aumento de la presión en el reactor implica una mayor producción de bioaceite en detrimento de la producción de gas
- Composición de la biomasa: la celulosa es la principal fuente de gases condensables mientras que la hemicelulosa aporta los incondensables. La lignina por otro lado genera principalmente el biochar.
- Presencia de catalizadores: el uso de catalizadores en la pirólisis es especialmente práctico cuando se trata de aumentar la producción de bioaceite.
- Tamaño de partícula: Este parámetro también influye directamente en los fenómenos de transferencia de calor a la partícula. Así, cuanto más pequeña sea la partícula de AS en el reactor, más fácil será que los gases condensables escapen de ella, más difícil será que se den reacciones de craqueo secundarias y por lo tanto se obtendrá mayor producción de bioaceite. Por el contrario, si se busca la producción de biochar, el tamaño de las partículas de AS será mayor para dificultar que los volátiles escapen de la partícula y permitir que se den reacciones de craqueo secundarias.

Tabla 16 Tipos de pirólisis en función de las condiciones de operación (98) (94)

TIPO DE PIRÓLISIS	TIEMPO DE RESIDENCIA	RAMPA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE PIRÓLISIS (°C)	LÍQUIDO	SÓLIDO	GAS
Convencional	50 – 30 min.	Intermedia	600	30%	35%	35%
Intermedia	1 – 10s	<1000 °C/s	400 - 500	50%	25%	25%
Rápida	<2s	>1000 °C/s	500	75%	12%	13%
Flash	<1s	Rápida	650	Mayoritario	*	Importante
Ultrarrápida	<0.5s	Muy rápida	1000	Mayoritario	*	Importante
Vacío	2 – 30s	Intermedia	400	Principal	*	*

* Producción baja o insignificante

Por las características de la AS (baja humedad y fácil reducción de tamaño de partícula), las condiciones de pirólisis que mejores rendimientos en bioaceite ofrece es la pirólisis rápida. Las ventajas de este tipo de pirólisis es que tiene lugar a presión atmosférica y a temperaturas moderadas (400 – 500 °C). Los inconvenientes que presenta es que el bioaceite contiene una elevada cantidad de agua (99). Para lograr un proceso de pirólisis rápida, es fundamental una velocidad de calentamiento alta. Esto se consigue optimizando los fenómenos de transferencia de energía a la biomasa, lo cual viene directamente relacionado con el tamaño de la partícula y el tipo de reactor que se utilice.

Los tipos de reactores para pirólisis son (86) (97):

- *Reactor de lecho fijo:* es el sistema más simple. Consiste en un lecho de arena de espesor determinado, normalmente se opera en discontinuo y el calor para la reacción se puede aportar por sistemas externos o mediante combustión controlada de parte de la alimentación de biomasa. Son reactores óptimos para la producción de biochar con tiempos de residencia largos y un bajo gradiente de calentamiento de la alimentación.
- *Reactor de lecho fluidizado* (Figura 48): es el más común y testado de todos ellos. Posee un lecho de arena que es fluidizado por un gas, normalmente nitrógeno o el propio producido en el proceso, junto con las partículas de biomasa (con un tamaño entorno a los 2 mm). Gracias al lecho de arena, se consigue una transferencia de masa y energía muy eficaz y por tanto un calentamiento de la biomasa muy rápido, siendo el tiempo de residencia de la misma de entre 0,5 y 2 segundos. Se consigue además un gran porcentaje de bioaceite (70 – 75%). Con este tipo de pirolizador se puede alcanzar también gran producción de fase gaseosa si en un caso se requiriera. Para ello se debe elevar la temperatura de operación por encima de los 700 °C, así en el lecho (el cual se encuentra a dicha temperatura) tendrán lugar las reacciones de pirólisis primarias y los compuestos de menor peso molecular que ascenderán por el arrastre del gas sufrirán un segundo craqueo en la parte alta del reactor (por encima del lecho) el cual se encontrará a menor temperatura, asegurando así compuestos más volátiles y una gran producción de gases. Permite un fácil control de temperatura y la adición de agentes catalíticos. Como contrapunto, el alto coste inicial y de operación (98). La principal planta a escala industrial se encuentra en Canadá, y es capaz de tratar 8000 kg/h.

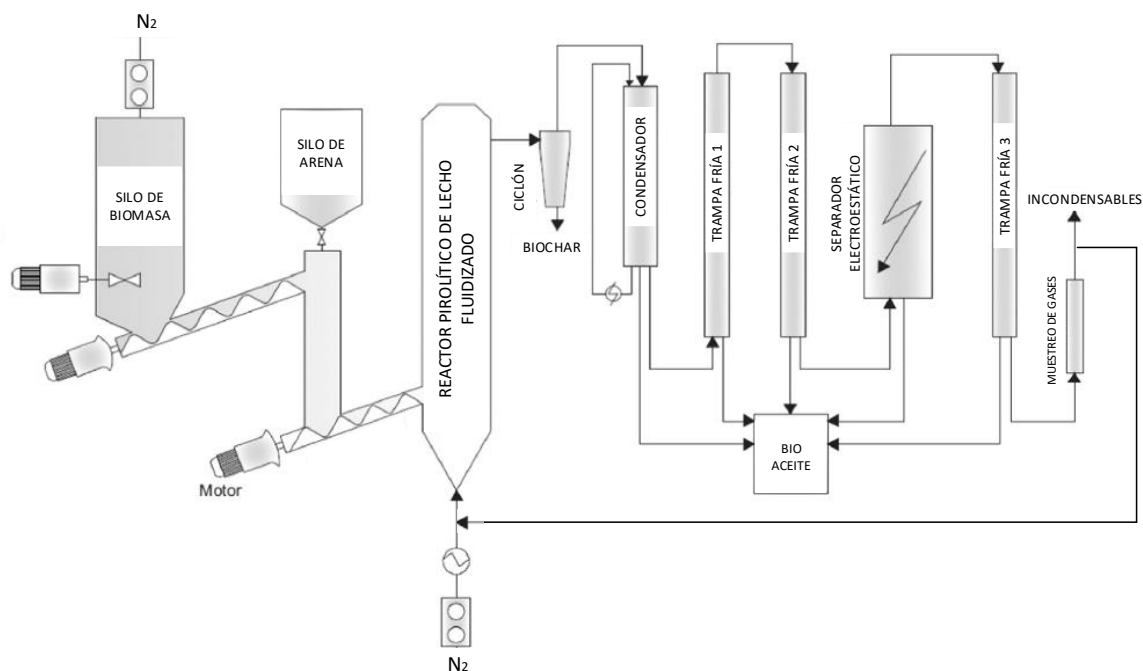


Figura 48 Diagrama de flujo de proceso de pirólisis en reactor de lecho fluidizado (83)

En esta configuración parte de la energía requerida por el proceso se aporta con un calentador (o quemador) que combustiona parte de los gases no condensables recirculados. Además, estos mismos se aprovechan para fluidizar el lecho (86).

- *Pirólisis a vacío*: el reactor está compuesto por una serie de placas calientes apiladas que se encuentran en un sistema sometido a vacío. En este tipo de pirolizadores se obtiene una fracción de biochar más elevada que los anteriores en detrimento de la fracción de bioaceite. El vacío evita que ocurran reacciones secundarias no deseadas. Canadá cuenta con una planta de este tipo capaz de procesar 3500 kg/h de biomasa (86).

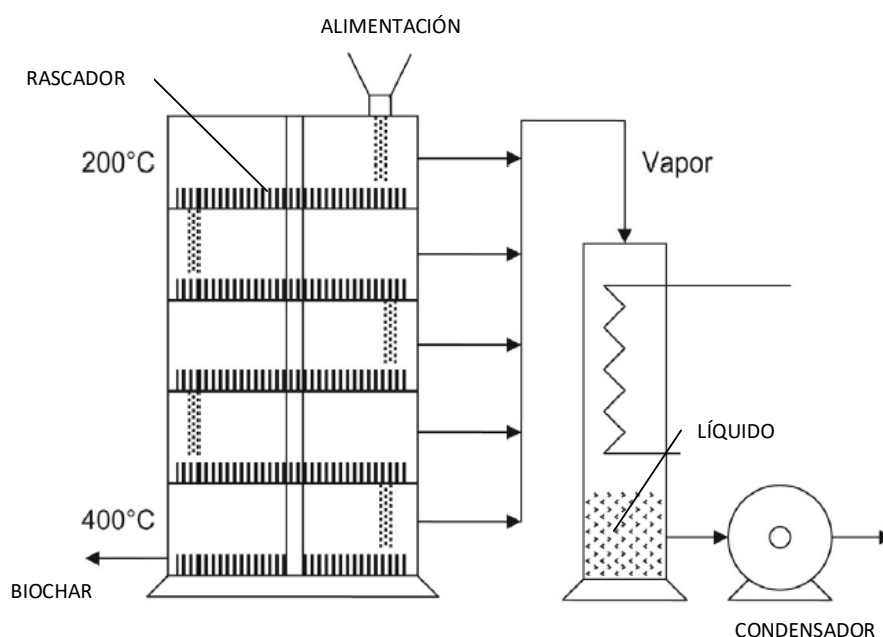


Figura 49 Pirolizador de vacío (86)

- *Pirolizador ultrarrápido*: únicamente existen modelos a escala de laboratorio. Con este tipo de pirolizadores se consiguen tiempos de residencias muy bajos y gradientes de calentamiento de la alimentación de biomasa muy rápidos. Esto, como se refleja en (Tabla 16), se traduce en una optimización de la producción de bioaceite. Este rápido calentamiento se logra bombardeando la corriente de biomasa con un flujo caliente a gran presión y temperatura elevada de un gas inerte o de arena. Los parámetros de operación de estos tipos de reactores son tiempos de residencia en el rango 70 – 200 ms, gradientes de calentamiento del entorno de 1000 °C/s y temperatura de pirólisis moderada. Permite la obtención de una fracción de bioaceite del más del 80% (86).

- *Reactor cónico rotativo:* se introduce la biomasa (< 200mm) mezclada con una corriente de arena caliente dentro de un cono rotativo. La fuerza centrífuga generada por el reactor, empuja a las partículas de biomasa contra las paredes del mismo que se encuentran también a elevada temperatura y expulsando la biomasa por encima de dicho cono. Esta rotación facilita que la biomasa se mezcle con la corriente de arena y la transmisión de calor de esta última a la biomasa sea muy rápida, ocurriendo el proceso de pirólisis completo dentro del espacio cónico. Las partículas de biochar caen a un lecho fluidizado que envuelve la estructura cónica donde se quema aportando el calor requerido por el proceso. Con esta disposición se logran un tiempo de residencia muy corto y un calentamiento de la biomasa elevado, generando así un gran porcentaje de bioaceite (60 – 70%). El interés en esta tecnología está creciendo debido a estos buenos rendimientos y a que el coste de operación es más bajo que en otras tecnologías debido a que no se requiere de un agente gasificante externo. En Holanda existe una planta que transforma 2000 kg/h de biomasa con este tipo de tecnología (86) (97).

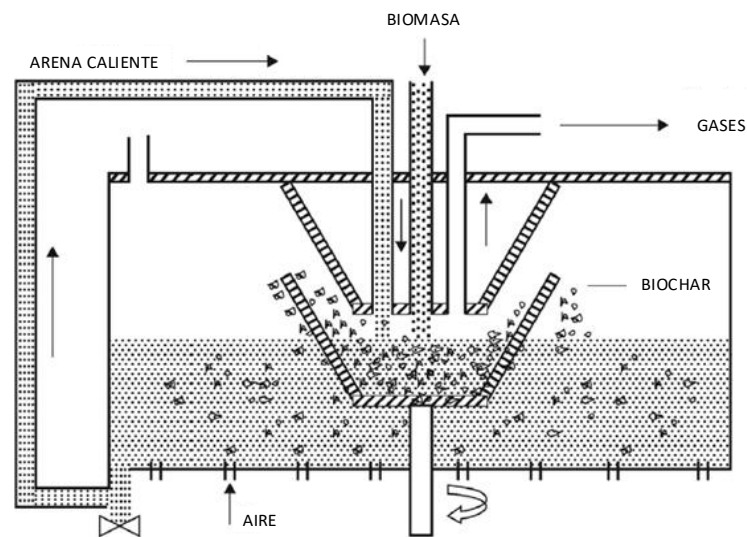


Figura 50 Pirolizador cónico rotativo (86)

Existen numerosos artículos donde se ha ensayado la pirólisis de la AS en diferentes condiciones operacionales (tipo de reactor, temperatura, tiempo de residencia...). Así, en el estudio (92) en un reactor pirolítico de lecho fijo, obtuvo un biochar con una estructura comparable a la de una esponja con poros cerrados y algunos abiertos y estrechamente interconectados. También queda demostrado en este estudio que la reacción pirolítica, una vez comenzada, es exotérmica, lo que se traduce en una elevación de la temperatura del lecho del reactor con respecto a la que este tenía inicialmente (T_s). Así, tal y como se introducía anteriormente, se requiere de un aporte energético (obtenido a partir de los productos pirolíticos o por fuente externa) para alcanzar la temperatura óptima del lecho, y tras esto, el carácter exotérmico del proceso proveerá la energía necesaria para aquellas reacciones endotérmicas.

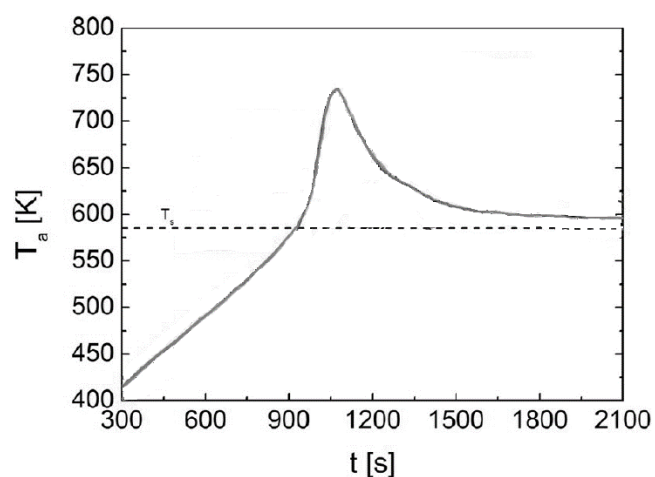


Figura 51 Temperatura media espacial del lecho del reactor en función del tiempo de residencia de la AS (92)

Tabla 17 Recopilación bibliográfica de ensayos pirólíticos de AS

REACTOR	TEMPERATURA (°C)	BIOCHAR (%)	BIOACEITE (%)	GAS (%)	AUTOR
Lecho Fijo	312	34	48	13	(92)
Lecho Fijo (5 °C/min)	650	26	51	23	(100)
Lecho Fijo (30 °C/min)	650	25	34	41	(100)
Lecho Fijo	500	28	39	33	(44)
Horno con N ₂	600	25	20	55	(101)
Horno con N ₂ (5 °C/min)	800	26	52	22	(36)
Horno con N ₂ (20 °C/min)	800	22	50	28	(36)
Horno con N ₂ (flash)	300	47	41	11	(36)
	500	26	49	25	
	800	22	31	48	
Horno con N ₂ (600 °C/min)	227	36	27	36	(102)
	427	32	38	31	
	927	13	20	68	
Lecho Fluidizado	473	20	63	17	(103)
	537	47	40	13	
Lecho Fluidizado (flash)	365	69	21	5	(104)
	610	11	65	23	
	710	7	43	53	
Lecho Fluidizado (13 °C/min)	710	36	44	20	(104)
Lecho Fluidizado (flash)	810	-	-	86	(105)

Una mejora de la pirólisis, es la co – pirolisis de la AS con otros residuos, incluso de mayor impacto como pueden ser los plásticos. Esta vía de aprovechamiento es altamente interesante debido a que retiramos del medio ambiente a la vez varios tipos de residuos, además se mejoran los productos obtenidos del proceso con respecto a si se pirolizaran por separado. En el artículo (45) se analizan los productos obtenidos de la co – pirolisis de AS con polietileno de alta densidad en proporciones 1:1. Concluyendo que de la pirólisis de dicha mezcla, se obtiene un bioaceite con unas propiedades mejoradas, logrando un ratio de H/C y poder calorífico similares a los fueles convencionales, todo esto debido a la disminución de los compuestos oxigenados, haciéndolo así mismo, más estable químicamente. Se logra también un aumento del contenido en alifáticos del bioaceite, lo que mejora así su potencial para la vía de aprovechamiento químico.

En (Tabla 18) se recoge las propiedades físico – químicas de bioaceites y se compara con las del diésel convencional de automoción. Esta comparación permite ver claramente las limitaciones que se comentaban en párrafos anteriores, así el alto contenido en oxígeno y agua reducen el poder calorífico del bioaceite y la presencia de ácido acético principalmente provoca el bajo valor de pH de este producto.

Tabla 18 Propiedades físico - químicas del bioaceite y comparativa con aceite combustible de origen fósil

	BIOACEITE (94)	BIOACEITE (36)	ACEITE COMBUSTIBLE CLÁSICO
HUMEDAD (%w/w)	23,0	22,3	0,1
pH	2,5	5,5	-
COMPOSICIÓN (%w/w)			
C	56,0	48,8	85
H	6,00	6,20	11
O	37,0	44,7	1
N	0,10	0,30	0,3
Cenizas	0,10	-	0,1
PODER CALORÍFICO (Mj/l)	20,00	13,3	40
VISCOSIDAD (cSt 50 °C)	7,00	1,68	50
SÓLIDOS (%w/w)	0,7	-	1

Del mismo modo, en otros artículos, se analizó la composición de la fracción gaseosa obtenida del proceso de pirólisis de la AS, con el siguiente resultado:

Tabla 19 Composición del gas de pirólisis

Ref.	(105)	(39)
	810 °C	700 °C
CO	51,9%	40,7%
CO ₂	31,6%	48,0%
CH ₄	9,7%	4,6%
C ₂ H ₄	4,7%	2,8%
C ₄ H ₈	0,3%	0,3%
C ₂ H ₆	0,8%	0,8%
C ₃ H ₈	0,0%	0,1%
C ₃ H ₆	0,6%	0,01%
C ₂ H ₂	0,3%	0,2%

Se debe indicar que, cuanto menor sea el tiempo de residencia de los gases dentro del reactor, mayor será la proporción de hidrocarburos en la corriente gaseosa ya que se limita la posibilidad de desarrollar reacciones de craqueo secundario de estos.

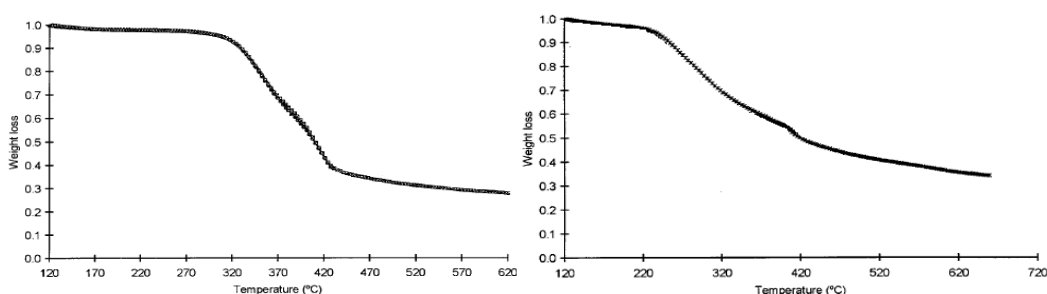


Figura 52 Afeción sobre la curva de descomposición térmica de la AS (TG) por la utilización de CoCl₂ como catalizador (106)

Font et al. (104) analizaron varios catalizadores en el proceso de pirólisis de la AS. Y se concluye que la utilización de catalizadores básicos (NaOH, KOH, K₂CO₃) supone una disminución en la producción de los compuestos orgánicos condensables, por otro lado, la utilización de catalizadores ácidos (H₃BO₃, FeCl₃, ZnCl₂) promueve de forma significativa la producción de furfural. Ambos catalizadores (ácidos y básicos) suponen la formación de más agua en el bioaceite. El otro catalizador analizado de tipo iónico es el CoCl₂, el cual afecta al comportamiento térmico de la AS (Figura 52) en la pirólisis y favorece la formación de H₂, 2 – furaldehído y clorometano, esto en detrimento de la concentración de metanol y formaldehído (106).

Se ha estudiado el efecto del pretratamiento de AS con compuestos químicos ácidos (H₂SO₄) para provocar la degradación de la celulosa y hemicelulosa en sus monómeros, así como con bases (NaOH) que permite la solubilización de la lignina y la hemicelulosa. El primer tratamiento va a suponer una disminución de la generación de biochar en el proceso pirolítico, por el contrario, un pretratamiento con compuestos básicos aumentará la producción de estos.

La temperatura de pirólisis de la AS también tiene un efecto directo sobre el poder calorífico del biochar obtenido del proceso (Figura 53). Esto se debe a que cuánto más elevada sea la temperatura de operación, más elevada es la liberación de compuestos volátiles y por tanto mayor concentración de carbono elemental en forma de carbono fijo queda en el biochar.

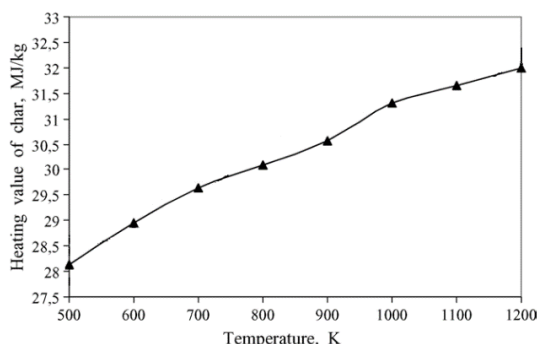


Figura 53 Influencia de la temperatura sobre el poder calorífico superior del biochar de AS en reactor pirolítico de tipo horno con N_2 (102)

La composición del biochar vendrá determinada principalmente por la temperatura de pirólisis elegida para el proceso. Este efecto se recoge en la siguiente tabla (Tabla 20):

Tabla 20 Influencia de la temperatura de operación en la composición del biochar (36)

Temperatura (°C)	Carbono fijo (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	PCS (MJ/kg)
300	60,4	38,4	1,20	26,3
400	76,9	21,2	1,90	28,2
600	91,4	5,80	2,80	29,0
800	93,9	3,10	3,00	25,8

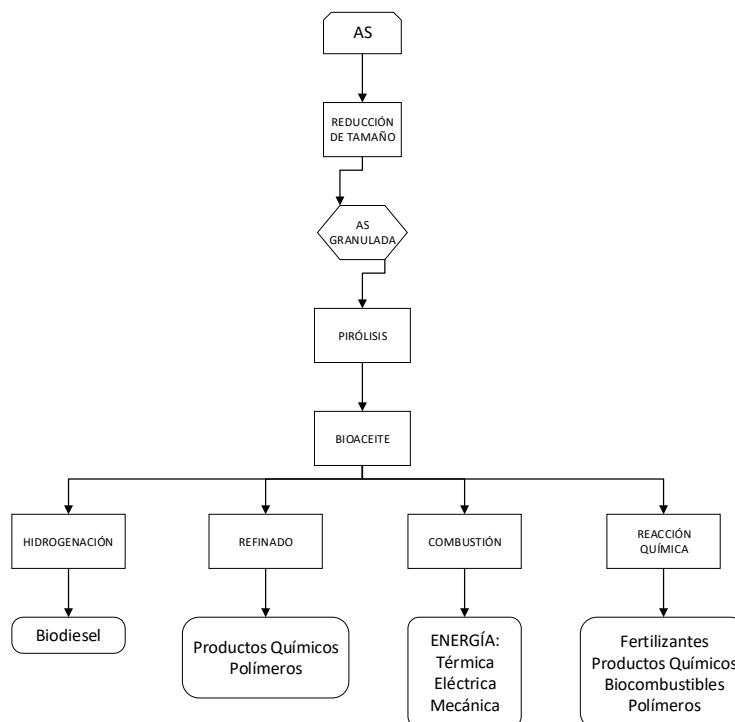


Figura 54 Proceso de biorrefinería: Pirólisis. Elaboración propia.

4.4.2.4. *Bioetanol*

El bioetanol (C_2H_5OH) es un compuesto químico cuyos usos principales son:

- Combustible principalmente en motores de combustión interna
- Reactivo químico
- Uso sanitario para esterilización
- Cosmética y farmacéutica

La aplicación de mayor salida comercial de este compuesto es como biocombustible debido a las expectativas de crecimiento de consumo por su capacidad para la sustitución de combustibles convencionales procedentes del refinado de crudo de petróleo.

Dentro de los biocombustibles, el bioetanol es sin duda el más usado en todo el mundo para transporte. Ya sobre el año 1890 se comenzó a utilizar este compuesto en los primeros motores de combustión interna que empezaron a desarrollarse en Alemania y Francia. Otro ejemplo es Brasil, donde la producción de bioetanol es un 70% superior a la de gasolina procedente de recursos fósiles. En Europa también estaba muy extendido el uso de bioetanol en transporte hasta que los avances en las técnicas de refinado de petróleo hicieron que el precio de producción de la gasolina cayera por debajo de los costes de obtención de bioetanol. Esto fue así hasta los años 70, donde debido a la crisis del petróleo se recobró el interés por su producción (14).

El bioetanol posee un octanaje alto, lo que permite elevar la relación de compresión para lograr mayores rendimientos del motor y mejorar las emisiones contaminantes. Por el contrario, posee una serie de desventajas con respecto a la gasolina: menor densidad energética, mayor corrosividad, menor presión de vapor (lo que dificulta el arrancado en frío) y miscibilidad en agua (14) (107).

El bioetanol puede ser producido a partir de varias familias de materias primas como son: materias ricas en sacarosa (caña de azúcar, remolacha...), materiales ricos en almidón (maíz, trigo, arroz, patata...) y materiales lignocelulósicos (madera, paja, residuos de la agricultura...). Así, estas mismas familias de materia prima se puede incluir en dos grandes grupos: bioetanol de primera generación (obtenido de productos alimenticios como los que contienen sacarosa y almidón) y biocombustibles de segunda generación (aquellos que no tienen uso alimenticio). Una primera ventaja de la AS según esta clasificación es que se encuentra en el segundo grupo de biocombustibles, es decir, que no es un producto alimenticio. Uno de los grandes problemas del bioetanol es que actualmente la mayor cantidad producida es de primera generación. Esto supone grandes desajustes en el mercado de alimentos y sobre todo en países subdesarrollados desde los cuales se importan estas materias siendo algunas, alimentos básicos de dichas comunidades.

Así, según el Real Decreto 1085/2015 establece que, del total de la energía utilizada en la automoción, el 8,5% debe proceder de biocombustibles. Así mismo, en la Directiva Europea a 2009/28/CE invita a los países miembros a que se alcance una cuota de consumo de biocombustibles del 10%.

Debido a la prevalencia de automóviles impulsados por diésel (65%), de ese 8,5% de la energía total para automoción, el 15% será provista por bioetanol. En la mencionada Directiva Europea también se incide en la importancia de la sustitución parcial de los biocombustibles de primera generación por los de segunda y tercera generación.

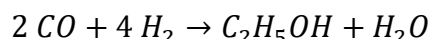
Actualmente en España su modo de uso principal en automoción es mezclado con gasolinas en proporciones estandarizadas de 5% y 10% de bioetanol en gasolina. En estos porcentajes no es necesaria la modificación técnica del motor.

Tabla 21 Propiedades físico - químicas del bioetanol y gasolina (72)

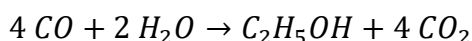
	BIOETANOL	GASOLINA
Peso Molecular (g/mol)	46	114
Densidad (g/cm ³ a 298K)	0,79	0,74
Temperatura de ebullición (K)	351	300 – 518
PCS (MJ/l)	24	34
Viscosidad (cp)	1,2	0,56
Autoignición (K)	636	523 – 733
Índice de octano motor (MON)	108	85

Existen varias rutas para la obtención de bioetanol a partir de la AS como son:

- *Síntesis de Fischer-Tropsch a partir del syngas* obtenido en su gasificación: actualmente no existen plantas comerciales que obtengan bioetanol por esta vía debido a los bajos rendimientos que se alcanzan. Este problema de productividad puede ser resuelto mediante la optimización del catalizador en las reacciones. Se ha demostrado que el rodio es capaz de catalizar con éxito la reacción de obtención de etanol a partir de syngas (108). Otras desventajas que presenta esta vía de valorización es que se requieren de condiciones de operación (presión y temperatura) elevadas, además de una gran pureza en el syngas para no envenenar la reacción (109).



- *Fermentación de syngas*: esta transformación tiene lugar a través de microorganismos acetogénicos como la *Clostridium Ragsdalei*, *C. Autoethanogenum* y *C. Ljungdahlii*, capaces de utilizar el syngas como fuente de carbono, generando productos como el etanol entre otros tipos de alcoholes. La ventaja de esta vía es que no requiere de condiciones severas de operación ni caros catalizadores, pero el rendimiento en etanol resulta más bajo debido a la difícil transferencia de materia en la reacción en fase heterogénea gas – líquido (109).



- *Fermentación de azúcares lignocelulósicos*: consiste en la degradación por microorganismos de los azúcares obtenidos de la rotura de los biopolímeros (celulosa y hemicelulosa) de la AS. Estos azúcares son utilizados por los microorganismos como fuente de carbono en su proceso metabólico generando etanol en dicha transformación.

La principal desventaja con respecto a la fermentación de syngas es que se requiere pretratar la AS para lograr la despolimerización de los componentes de la misma. Además, la fermentación de la lignocelulosa no es capaz de aprovechar la lignina, mientras que en el syngas incorpora los gases de degradación de esta fracción de la AS. Como ventaja destacar que la transformación tiene lugar en fase líquida homogénea y por tanto la transferencia de materia es mucho más eficaz y se obtienen elevados rendimientos.

Se está dedicando gran esfuerzo al desarrollo de la fermentación de material lignocelulósico debido a las ventajas que se han presentado anteriormente y la AS ha sido uno de estos materiales estudiados a escala de laboratorio.

La vía de obtención de bioetanol por fermentación de material lignocelulósico es un proceso multi – etapa (14):

Pretratamiento: la rigidez de la estructura del material lignocelulósico, y por tanto de la AS es la principal baza que limita la extensión de la producción de bioetanol usando esta materia prima. La principal fuente de carbohidratos fermentables por microorganismos es la celulosa, en concreto la glucosa que la compone principalmente. Los microorganismos son incapaces de degradar la glucosa cuando esta está conformando los polímeros de celulosa y esta a su vez está unida a la hemicelulosa y lignina. El fin del pretratamiento por tanto es romper esa rígida estructura y descomponer el material lignocelulósico en sus diferentes componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) (Figura 55). Esta es una de las etapas más costosas y las líneas de investigación han hecho grandes esfuerzos en buscar reducir el coste de este paso (14). De este modo se ha llegado a estudiar la viabilidad de diversos pretratamientos:

- Físicos:
 - Reducción de tamaño: mediante trituración, molienda y corte entre otros, con el fin de reducir la cristalinidad de la celulosa y hacer más asequible la glucosa.
 - Pirólisis: el bioaceite obtenido por el procedimiento descrito en el apartado 4.1.2.3 posee una concentración determinada de monómeros de celulosa generados en el craqueo térmico que son los que aprovechan los microorganismos en la fermentación.
- Físico – Químicos:
 - Explosión de vapor: la biomasa se trata con vapor de agua saturado a alta presión durante un intervalo de tiempo determinado y tras este se lleva el reactor a presión atmosférica rápidamente lo que provoca la rotura de la estructura del material. Se considera el método más rentable, aunque no el más óptimo para todos los tipos de biomasa. Es posible la adición de catalizadores para reducir el tiempo y temperatura de reacción.
 - AFEX: el procedimiento es igual a la explosión de vapor, pero sustituyendo el vapor de agua por amoníaco líquido. Se introduce en un reactor la AS con

amoníaco a alta presión y temperatura y tras un tiempo determinado se descomprime rápidamente el reactor logrando la desestructuración de la AS.

- Agua líquida caliente: es un tratamiento clásico en algunas industrias que utilizan material lignocelulósico como materia prima. Se trata la AS con agua caliente (473 – 503K) durante un intervalo de tiempo de terminado.
- Químicos:
 - Ozonólisis: se trata la biomasa con ozono gaseoso y es muy eficaz para la eliminación de lignina sin generar su degradación a temperatura ambiente. El coste de adquisición de este gas puede hacer elevar el coste de esta etapa.
 - Alcalino: consiste en el tratamiento de la biomasa con diluciones alcalinas logrando la retirada de la lignina de la estructura lignocelulósica y la dilución de ciertos compuestos de la hemicelulosa. Tiene lugar en condiciones de operación no tan severas como la explosión de vapor o AFEX. Estas condiciones van a determinar el tiempo de reacción; cuanto más elevadas menos tiempo de reacción se precisará. Compuestos como el Ca(OH)_2 , KOH, NH_4OH , NaOH son los más utilizados en este proceso.
 - Ácido: se trata la biomasa con diluciones ácidas de H_2SO_4 , HCl o HNO_3 principalmente logrando la retirada de la hemicelulosa de la estructura de la AS facilitando el acceso a la celulosa en la siguiente etapa. Se puede operar con bajas concentraciones de ácido y alta temperatura o por el contrario a baja temperatura y altas concentraciones.
 - Organosolvólisis: permite la solubilización de la lignina en un medio de reacción orgánico (metanol, etanol, acetona...) a temperaturas más elevadas que los anteriores pretratamientos químicos.
- Biológicos:
 - Con microorganismos: implica la utilización de hongos que son capaces de degradar la lignina y solubilizar la hemicelulosa. Se ha demostrado la eficacia de hongos como los *Ceriporia lacerata*, *Stereum hirsutum*, y *Polyporus brumalis* para la degradación selectiva de la lignina en material lignocelulósico. La principal ventaja es el bajo coste de operación debido a las condiciones suaves en las que tiene lugar. Por contrapunto la degradación es muy lenta.

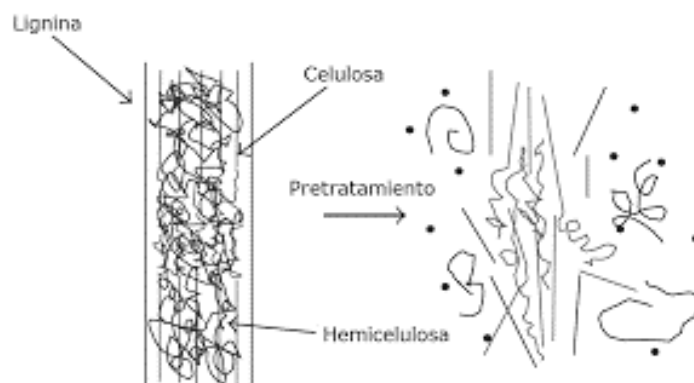


Figura 55 Efecto del pretratamiento de biomasa lignocelulósica (14)

Hidrólisis: es la siguiente etapa tras el pretratamiento de la AS en el proceso de obtención de bioetanol. Una vez desestructurado el material lignocelulósico hay que romper los polímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina ya individualizados) en sus monómeros (Figura 56), para que posteriormente en la etapa de fermentación los microorganismos aprovechen parte de esos monómeros como fuente de carbono. En la (Figura 56) se representa el efecto de la hidrólisis en los diferentes biopolímeros lignocelulósicos y los principales productos que se obtienen de cada uno de ellos.

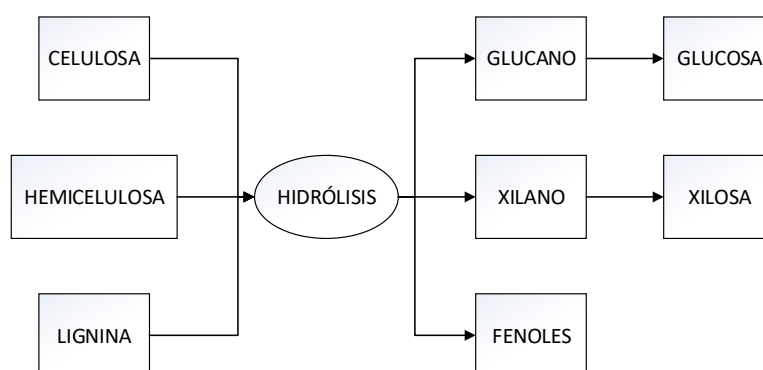


Figura 56 Efecto de la hidrólisis sobre los biopolímeros lignocelulósicos. La diferencia entre los diferentes productos es la complejidad del polímero; el glucano está compuesto de numerosos monómeros de glucosa y la celulosa está compuesta de varias cadenas de glucano. Elaboración propia.

Al igual que en la etapa de pre – tratamiento, la hidrólisis puede llevarse a cabo por diferentes procedimientos:

- Química:
 - Ácido diluido: si se opta por este procedimiento, el pretratamiento y la hidrólisis pueden agruparse en una única etapa. Esta hidrólisis sigue el mismo procedimiento expuesto en la fase de pretratamiento. Se lleva a cabo con ácido diluido (1% H_2SO_4) a alta presión y temperatura (sobre 500 °C) y en un intervalo de tiempo del orden de segundos a minutos. Se consigue una recuperación de azúcares monoméricos de entorno el 50%. Para optimizar la recuperación de monómeros, se debe realizar en dos etapas de diferentes severidades, una primera etapa con condiciones suaves (0,7% H_2SO_4 a 463K) para recuperar los monómeros de arabinosa, galactosa y manosa de la hemicelulosa evitando así su degradación en condiciones más severas. En la

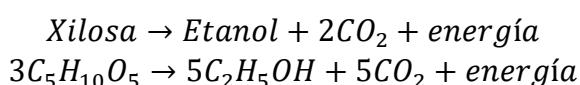
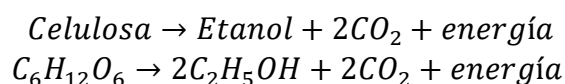
segunda etapa, una vez diluidos y retirados los monómeros de hemicelulosa, se somete a una nueva hidrólisis algo más severa (0,4% H₂SO₄ a 488K) para recuperar los monómeros de glucosa de la celulosa.

- Ácido concentrado: esta etapa si requiere de un pretratamiento que libere la celulosa y hemicelulosa para posteriormente tratar la biomasa con ácido concentrado (30 – 70% H₂SO₄). Requiere de tiempos más largos, pero se alcanzan rendimientos en monómeros mucho más altos y con bajas tasas de degradación.
- Enzimática:
 - Hidrólisis enzimática de celulosa: la celulasa es una enzima (obtenida de microorganismos u hongos) capaz de romper las cadenas de celulosa en sus monómeros de glucosa. Las condiciones de operación (principalmente temperatura, pH y presencia de compuestos inhibidores), son muy exigentes y una leve variación de las mismas puede generar la inhibición o pérdida de rendimiento de las enzimas.
 - Hidrólisis enzimática de hemicelulosa: al igual que existen enzimas capaces de degradar en sus monómeros la celulosa, existen otras específicas que hacen lo suyo con la hemicelulosa.

Tabla 22 Comparativa de operación de los diferentes procesos de hidrólisis (14)

	Consumibles	Temperatura (K)	Tiempo	Recuperación de glucosa (%)
Ácido diluida	1% H ₂ SO ₄	488	5 min	50 – 70
Ácido concentrada	30 – 70% H ₂ SO ₄	313	2 – 6 h	90
Enzima de celulosa	Celulasa	323	2 días	75 – 95

Fermentación: de las etapas anteriormente descritas se obtiene una fase líquida rica en los monómeros que componen la celulosa y hemicelulosa; principalmente glucosa y xilosa, pero también otros compuestos como arabinosa, galactosa, fructosa y manosa. Esta fase es la que va actuar como sustrato de los microorganismos que van a llevar a cabo la fermentación, transformando estos monómeros en bioetanol.



En esta etapa se puede elegir entre dos modos operacionales.

- Hidrólisis y fermentación secuenciales (HFS): es tal y como se ha explicado anteriormente. En este modo se realiza primero la hidrólisis (considerando que se elige la hidrólisis enzimática) del material procedente del pretratamiento y posteriormente se lleva a cabo la fermentación. La principal ventaja de esta vía de producción es que ambas etapas tienen lugar en las condiciones óptimas de operación primero de las enzimas y después de los microorganismos de fermentación. La principal desventaja es que existe un elevado riesgo de inhibición de las enzimas por exceso de producto.
- Hidrólisis y fermentación simultáneas (SFS): es una opción prometedora ya que presenta ventajas como que se requiere de una menor carga de enzimas, se obtiene un mayor rendimiento en bioetanol y se reduce el riesgo de inhibición por producto. El principal escollo tecnológico es que se requiere de enzimas y microorganismos fermentadores que trabajen en unos rangos de temperatura y pH compatibles.

Se han recogido dos artículos en los que se ha analizado a escala laboratorio la obtención de bioetanol a partir de AS:

Kacem et al. (33) llevaron a cabo el proceso con un pretratamiento en dos etapas: un primer hidrotatamiento alcalino con NaOH al 4% durante 60 minutos a 120 °C logrando un rendimiento en sólido fermentable (tras la disolución de la hemicelulosa y lignina) del 28% y enriquecido en celulosa en un 62%, seguido de un hidrotatamiento ácido con sulfúrico al 1% también durante 60 minutos y 120 °C. Tras etapa del proceso se lleva a cabo la hidrólisis, para la cual el autor eligió la vía enzimática a partir de *Penicillium occitanis* para la obtención de celulasas y xilasas, logrando un rendimiento de carbohidratos del 13,5%. En la etapa de hidrólisis es posible la generación de compuestos tóxicos derivados principalmente de la lignina y hemicelulosa (ácidos, furanos y fenoles). Estos compuestos pueden afectar a los microorganismos encargados de la fermentación y por tanto disminuir considerablemente el rendimiento en bioetanol (Figura 57). Los autores solventan dicho problema con la utilización de lacasas, unas enzimas capaces de catalizar la oxidación de dichos compuestos. Finalmente utilizó *Saccharomyces cerevisiae* para la fermentación obteniendo una producción de bioetanol de 5,8 gramos por cada 100 gramos de AS con un rendimiento del 84% con respecto al máximo bioetanol extraíble frente al 30% que se obtiene si no se usan lacasas.

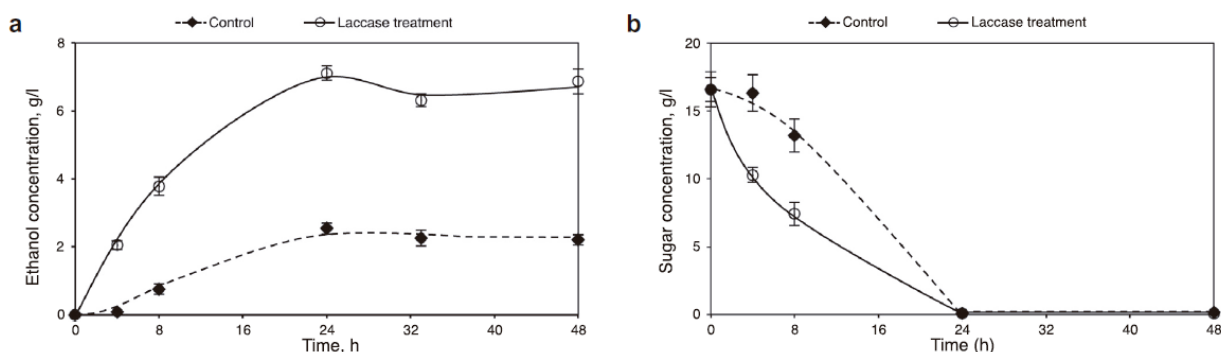


Figura 57 Variación de la transformación de los monosacáridos en etanol (a: variación de la concentración de etanol con el tiempo; b: variación de la concentración de azúcares en función del tiempo) y efecto de la adición de Lacasa para la eliminación de compuestos tóxicos (33)

Saha et al. (110), recalcan el interés de la AS para su transformación en bioetanol debido a que presenta gran concentración de glucosa y xilosa en contra de la histórica tendencia por la transformación termoquímica (combustión, gasificación y pirólisis) que ha presentado la actividad de investigación. En este artículo, aplicando con gran criterio los conceptos de biorrefinería han estudiado la viabilidad de la producción simultánea de hytano (mezcla de H_2 y CH_4) y bioetanol. El hytano, también nombrado como gas natural comprimido enriquecido con hidrógeno es un combustible con unas propiedades mejoradas con respecto al gas natural convencional o incluso biometano, y es que, la adición de hidrógeno a estos (en porcentajes que varían entre el 10 y el 30%) permite aumentar propiedades como la inflamabilidad y la velocidad de combustión mejorando la eficiencia de la reacción. Otra gran ventaja de esta mezcla es que se reducen las emisiones durante la combustión, haciendo este combustible óptimo para la automoción.

En este artículo compararon el efecto de un pretratamiento químico alcalino diluido con uno ácido diluido a diferentes concentraciones (1 – 5%) durante varios tiempos (0 – 60 min) y a 120 °C. Usando NaOH se observa que un aumento de la concentración del compuesto alcalino y el tiempo de pretratamiento disminuye la fracción sólida fermentable, aumenta su concentración en glucosa, disminuye la presencia de lignina y no afecta sustancialmente al contenido en xilosa. Concluyeron que las condiciones óptimas de pretratamiento alcalino (mayor concentración de glucosa en el sólido) se dan con NaOH al 5% durante 60 minutos.

Por otro lado, la aplicación del pretratamiento ácido le llevo a la conclusión de que con el uso de H_2SO_4 se consigue una mejor solubilización de xilosa lo que favorece la posterior degradación hidrólisis enzimática, pero la solubilización de lignina no es tan eficaz como en el pretratamiento alcalino. Observaron que las condiciones óptimas de pretratamiento ácido se dan con H_2SO_4 al 4% durante 60 minutos. Estas conclusiones llevaron a los autores a decantarse por este pretratamiento para el posterior cálculo de rendimiento en bioetanol de la AS.

Así, tras realizarse el proceso completo de fermentación con *Saccharomyces cerevisiae*, los autores obtuvieron un rendimiento en bioetanol de 22 gramos por cada 100 gramos de AS al término de 96 horas con una obtención del 76% sobre el valor máximo del bioetanol extraíble.

Se observa que en este artículo obtuvieron una mayor cantidad de bioetanol por cada gramo de AS que en el artículo anterior. Esto puede deberse al fenómeno que se comentaba en la introducción y es que la AS utilizada en cada uno de los artículos procede de países diferentes (India y Túnez) con técnicas de cultivo probablemente también diferentes y con suelos y agua de composiciones diferentes. Así, en este segundo artículo, la AS utilizada posee un 10% más de celulosa, aunque también se obtiene un menor rendimiento con respecto al máximo teórico (76% frente al 84% obtenido por Kacem et al.). Debido a la falta de bibliografía sobre la obtención de bioetanol a partir de AS no se puede obtener una imagen más general de los rendimientos de esta en el producto buscado. Si bien es cierto que este segundo artículo se acerca a producciones obtenidas por otros autores con materiales lignocelulósicos diferentes:

- Mazorca de maíz: 37% de celulosa, pretratamiento básico diluido con una producción de 25 g_{EtOH}/100g (107)
- Bagazo de caña de azúcar: 38% de celulosa, pretratamiento básico diluido con una producción de 18 g_{EtOH}/100g (111)
- Tallo de girasol: 32% de celulosa, pretratamiento con agua líquida caliente con una producción de 12 g_{EtOH}/100g (112)
- Hueso de aceituna: 26% de celulosa, pretratamiento ácido diluido y organosolvólisis con una producción de 13% g_{EtOH}/100g (113)

Para la producción del hytano, todos aquellos compuestos obtenidos que no han sido transformados en bioetanol y separados de estos por destilación fueron sometidos a una primera fase de fermentación acidogénica donde se genera el hidrógeno seguida de una metanogénesis para la obtención de metano, obteniéndose así una mezcla gaseosa con una proporción de hidrógeno ($H_2/(H_2+CH_4)$) de 0,29. Según los autores del artículo, con este procesamiento integral y secuencial de valorización de la AS para la obtención de hytano y bioetanol se obtiene un rendimiento energético del 72%, a falta de un análisis de ciclo de vida más detallado donde se tenga en cuenta la energía consumida en el proceso.

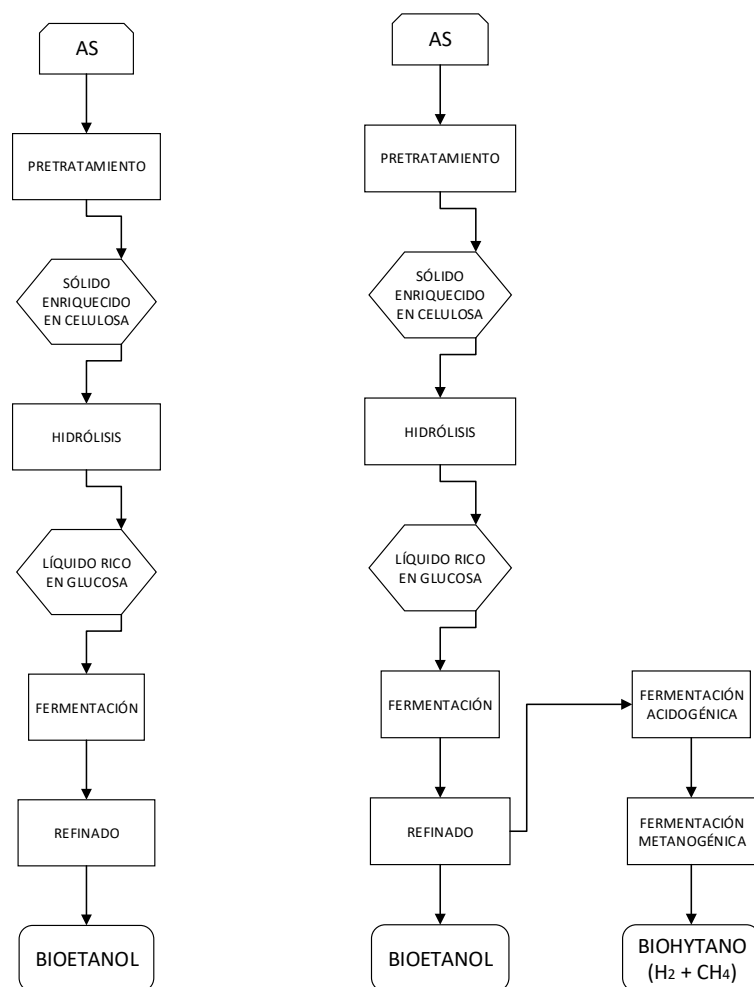


Figura 58 Proceso de biorrefinería: Fermentación etanólica y vía de valorización integral propuesta por (110).
Elaboración propia.

4.1.3. *Bioproductos químicos*

4.1.3.1. *Antioxidantes*

La degradación de los alimentos se debe a varias reacciones en cadena que tienen lugar a través de radicales libres y que por tanto son muy rápidas. Esta degradación se traduce en una pérdida de sus características organolépticas y en ocasiones deriva en la generación de compuestos tóxicos para el ser humano. Es por esto que se utilizan antioxidantes alimenticios, normalmente sintéticos, que inhiben estas reacciones y prolongan la calidad y propiedades de los alimentos.

Estas mismas reacciones (de carácter oxidativo) también tienen lugar en el organismo humano y llegan a provocar daños en membranas, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos celulares y se pueden manifestar a largo plazo como diferentes enfermedades; aterosclerosis, problemas cardiovasculares e inflamatorios, envejecimiento o incluso ciertos tipos de cánceres (114)

Existe una línea de investigación que ha demostrado la capacidad antioxidante de ciertos compuestos derivados principalmente de la lignina y de la fracción de extractivos presente en la composición de la AS. Con estas investigaciones se busca la sustitución de los antioxidantes que actualmente se usan para la conservación de alimentos (algunos han presentado toxicidad e incluso efectos mutagénicos) por unos compuestos de origen natural que incluso puedan llegar a ser más eficaces que los primeros. Del mismo modo, estos antioxidantes obtenidos a partir del material lignocelulósico pueden llegar a usarse como complemento alimenticio, con mayor efectividad que los antioxidantes que ingerimos presentes en los alimentos, inhibiendo las reacciones oxidativas en el organismo y mitigando las manifestaciones en forma de enfermedades de las mismas.

Para la obtención de estos compuestos antioxidantes se somete a la AS a un tratamiento químico; autohidrólisis, hidrólisis ácida o alcalina que permite la obtención de una fase líquida rica en dichos compuestos. Esta fase se somete a una extracción líquido – líquido con disolvente, concentrándose en este los compuestos deseados. Finalmente se refina esta fase para concentrar aún más los compuestos fenólicos, principalmente flavonoides, ácidos fenólicos, taninos y diterpenos fenólicos que son los que presentan una buena predisposición a la actividad antioxidante. Estos compuestos son capaces de quelar iones metálicos, catalizar el transporte de electrones y neutralizar radicales libres (115).

Moure et al. (29) analizaron la extracción de compuestos fenólicos tras un tratamiento de la AS mediante hidrólisis ácida (con ácido sulfúrico) para su aplicación en la conservación de aceite de pescado que es un producto alimenticio muy inestable debido a estas reacciones radicalarias introducidas. Este tratamiento permite la despolimerización y solubilización de una parte de la lignina que es la principal fracción que contiene mayor proporción de compuestos fenólicos. Analizaron también el efecto de la severidad del tratamiento ácido (mayor o menor concentración del ácido) en la cantidad de fenoles obtenida. Así se demostró que para una disolución ácida al 2% (w/w) de la AS y tras una posterior extracción líquido – líquido con acetato de etilo se lograba la mayor producción de fenoles (88 mg_{GAE}/g_{EXTRACTO}) y que la fase líquida obtenida tenía una capacidad antioxidante similar a productos comerciales sintéticos como el E310.

Así también en el artículo de Ebringerová et al. (116) se estudió la extracción de fenoles de la AS mediante autohidrólisis, hidrólisis básica con NaOH y la posterior extracción con agua. También se demostró la capacidad catalítica de la aplicación de ultrasonidos, la cual reduce el tiempo de reacción desde los 60 a los 10 minutos. Del análisis de este extracto acuoso se concluye que para la mayor producción de fenoles la hidrólisis se debe llevar a cabo a la concentración del 5% en esta base, logrando posteriormente una fase acuosa con una capacidad antioxidante medida en función de la capacidad de neutralizar DPPH que varía entre el 48 y el 80%.

Sfahlan et al. (114), lograron un rendimiento de 78,2 mg_{GAE}/g_{EXTRACTO} en compuestos fenólicos obtenidos mediante extracción orgánica con metanol. La capacidad antioxidante de estos fenoles se analizó para varios tipos de radicales y se obtuvo una eliminación del 45% de peróxidos, el 55% de hiperóxidos y el 41% de nitritos. Concluyendo y reafirmando la fuerte actividad antioxidante de los compuestos presentes en la AS y su posible uso para evitar reacciones radicalarias en el organismo y mitigar la aparición de enfermedades derivadas de las mismas.

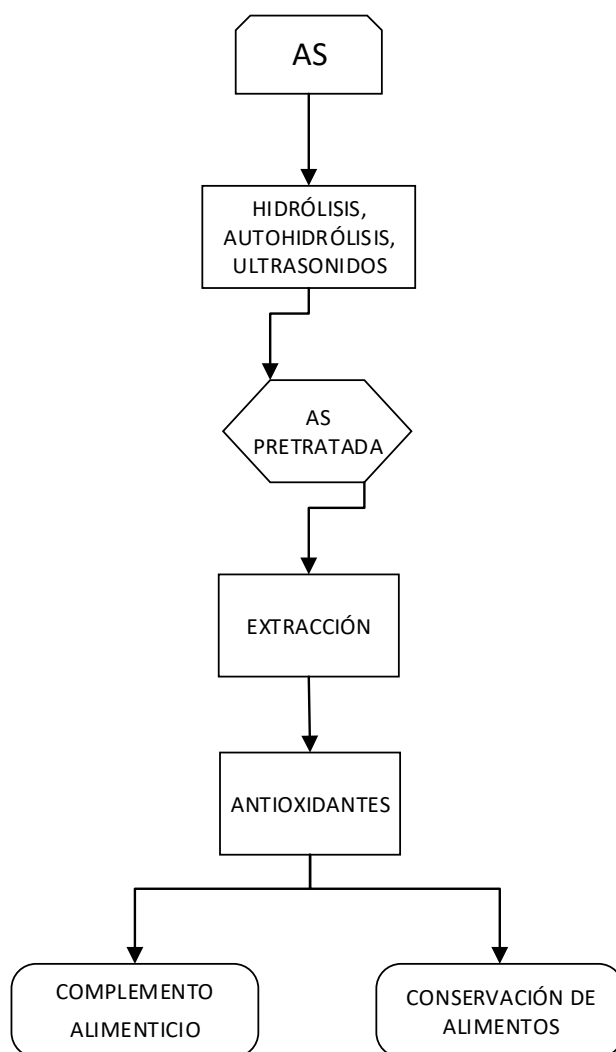


Figura 59 Proceso de biorrefinería: Obtención de antioxidantes. Elaboración propia.

4.1.3.2. Xilo - oligosacáridos

Los xilanos son polímeros hidrocarbonados constituidos por entre 30 y 100 monómeros de xilosa en su mayoría y presentes en gran proporción en la fracción hemicelulósica de la AS. Los xilo - oligosacáridos (XO) se obtienen principalmente de la despolimerización de xilanos. Esta despolimerización se puede lograr mediante procesos químicos (autohidrólisis, hidrólisis ácida o alcalina), mediante ataque enzimático o por una combinación de ambas (31) (117):

El gran potencial de estos biopolímeros reside en que se ha demostrado que los XO pueden actuar como prebiótico activando el crecimiento selectivo de bacterias (funcionando como fuente de carbono) como las *Lactobacillus* y *Bifidobacterias* y con más eficiencia que ciertos oligosacáridos ya comerciales. Posee otro gran beneficio y es que no activa el crecimiento de bacterias como *E. Coli*, *Clostridium perfringens*, *Clostridium difficile* que son perjudiciales para el sistema digestivo humano. Por tanto, el uso de XO obtenido a partir de AS se podría destinar a la formulación de alimentos enriquecidos que mejoren el funcionamiento intestinal. Destacar que los XO tienen unas propiedades organolépticas aceptables y no presentan efectos negativos sobre el cuerpo humano ni toxicidad (118). Se ha comprobado también su capacidad para reducir la concentración de ácidos biliares secundarios los cuales suponen un efecto negativo sobre el colon.

Nabarlatz et al. (31) estudiaron la obtención de XO a través de la autohidrólisis de AS en condiciones de operación medias (179 °C durante 35 min). Tras la autohidrólisis llevaron a cabo un lavado con agua y posterior filtrado obteniendo una fase líquida que se somete a secado para eliminar el agua y volátiles. El resultado es un crudo con una concentración en peso del 58% en XO. Este crudo de XO se debe purificar para concentrar el compuesto deseado eliminando otros elementos (fracción soluble de lignina, monosacáridos, ácido acético, la fracción de extractivos de la AS original, furfural y compuestos inorgánicos) que también están presentes en esta fase. Con este proceso de extracción de XO se obtienen casi 16 gramos de XO por cada 100 gramos de AS. Nabarlatz et al. (31) concluyeron que la AS es una buena fuente de XO utilizando la autohidrólisis como procedimiento de extracción, obteniendo mayor rendimiento y mayor pureza en XO que con otras materias lignocelulósicas (mazorca de maíz, hueso de aceituna, cáscara de arroz, paja de trigo y cebada) y otros procedimientos extractivos. Completaron este estudio con el análisis de la ultrafiltración para la purificación y concentración de los XO presentes en el crudo obtenido de la autohidrólisis con resultados positivos.

El uso de la autohidrólisis es ventajoso respecto a la hidrólisis ácida o alcalina debido a que, en primer lugar, provoca poco cambio químico en celulosa y lignina, lo cual permite su posterior aprovechamiento, y en segundo lugar es que los grupos funcionales de los polímeros de xilano (acetilos, ácidos urónicos y fenólicos) se conservan en los XO. Estos grupos favorecen la solubilización de los XO en agua y por tanto su recuperación. Además, la presencia de estos radicales hace que los XO presenten un comportamiento frente al ataque enzimático diferente a si se obtuvieran mediante hidrólisis ácida o alcalina (119) (120).

El refinado del crudo obtenido de la hidrólisis de la AS para la purificación de XO es un aspecto complejo y que aún se debe ajustar para habilitar su utilización y comercialización. Se ha observado que sería eficiente la división de la obtención de XO en subetapas de extracción de diferentes severidades. Así, para eliminar del crudo de XO los compuestos extractables de la AS original, se deberían eliminar en una primera subetapa antes de la autohidrólisis principal mediante una autohidrólisis suave (baja temperatura y tiempo de residencia) que retiraría dichos compuestos indeseados y no afectaría al estado de la hemicelulosa. Tras esta primera extracción ya se podría aumentar la severidad de la autohidrólisis logrando así la solubilización de la hemicelulosa.

El crudo obtenido de esta etapa, se puede someter a una extracción con algún solvente orgánico para retirar principalmente los compuestos fenólicos, que como se ha visto en el apartado anterior, tras la recuperación del disolvente, a estos compuestos se les puede dar salida comercial como antioxidantes. Tras esta extracción queda un licor bastante enriquecido en XO que deberá refinarse aún más para lograr una concentración en XO en el rango de 75 – 95%. Para ello se han analizado diferentes operaciones de separación como la precipitación por la adición de un disolvente, liofilización, adsorción, intercambio iónico o ultrafiltración, con resultados variados en función de las condiciones de separación, la composición original de la AS y la composición del licor a refinar entre otras.

La salida comercial más directa en la actualidad para los XO es su adición a alimentos cotidianos como leche, yogurt, bebidas o galletas entre otros, con el fin de obtener alimentos funcionales. Este es un término que surgió en Japón como respuesta a la necesidad de la población de tomar alimentos cada vez más saludables, menos procesados y que su ingesta aportara beneficios médicos. Actualmente este concepto está creciendo rápidamente por todo el mundo, pero sigue siendo el país nipón el principal productor (unas 650 toneladas al año) de XO (117).

Introducida la extracción de estos dos compuestos (XO y fenoles antioxidantes), se puede reforzar el concepto de biorrefinería ya introducido anteriormente. Y es que es posible aprovechar los tratamientos químicos que llevan a la obtención de uno de ellos, para la obtención del otro, e incluso de una fase sólida enriquecida en celulosa también con valor añadido y salida comercial (Figura 60). Un aprovechamiento integral de la AS, logrando una conversión desde un residuo o co – producto poco valorizado a un abanico de productos de alto valor añadido con salida comercial en industrias tan relevantes como la farmacéutica o alimenticia, con escasa utilización de reactivos y baja generación de residuos. De nuevo, se hace evidente la tendencia de estas valorizaciones a la economía circular y los puntos clave sobre los que se sustenta, tal y como se recoge en el apartado 3.4.

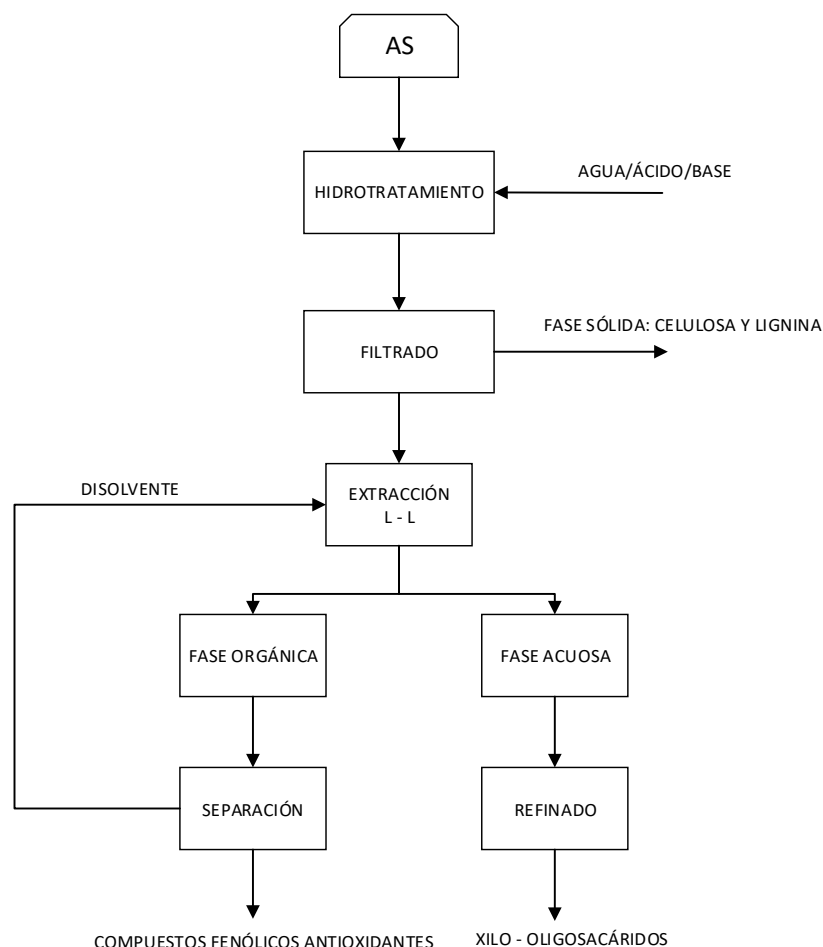


Figura 60 Proceso de biorrefinería: Obtención conjunta de xilo - oligosacáridos, fenoles y celulosa. Elaboración propia.

4.1.4. Nuevos materiales

4.1.4.1. Carbón activo

La adsorción consiste en la eliminación de componentes presentes en corrientes líquidas o gaseosas mediante un sólido que permite su retención. Este fenómeno ocurre por la aparición de enlaces (generalmente fuerzas de Van der Waals) entre los compuestos adsorbidos y la superficie del material sólido que los retiene. Puesto que la retención tiene lugar en la superficie del sólido, se hace evidente que el carbón activo debe tener una superficie específica muy elevada para optimizar la separación (121) (122).

El carbón activo es un material constituido principalmente por carbono cristalino de origen vegetal con una superficie específica en el rango de 300 – 1200 m²/g con un diámetro promedio de poro de 10 a 60 angstrom y óptimo para la extracción de sustancias orgánicas (122). Esta porosidad se estructura en función del tamaño de los poros; considerando microporos aquellos que poseen un diámetro menor a 2 nm y en los que principalmente tiene lugar la adsorción. Los macroporos tienen un diámetro mayor a 50 nm y los mesoporos entre 2 y 50 nm y se encargan de transportar los compuestos a adsorber (adsorbatos) hasta los microporos, siempre y cuando los microporos, mesoporos y macroporos estén interconectados entre sí (123).

El uso del carbón activo como material adsorbente tiene sus primeras aplicaciones industriales en 1794 donde se utilizaba en la producción de azúcares para su decoloración, a partir de ese momento su desarrollo fue exponencial hasta día de hoy donde su uso está muy extendido y con aplicaciones muy variadas como (123):

- Potabilización de agua para consumo humano: eliminación de compuestos causantes de color, olor y de elementos nocivos para la salud
- Tratamiento de aguas residuales: aplicables en el tratamiento terciario de estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR). Igualmente permite eliminar compuestos orgánicos que ocasionan olores y coloraciones
- Acondicionamiento de agua para procesos industriales: permite la adecuación en una primera etapa de tratamiento de corrientes de agua para procesos industriales como la producción de energía o alimenticia entre otras
- Acondicionamiento de corrientes gaseosas para su posterior emisión atmosférica: es capaz de eliminar determinados compuestos en estado gaseoso para adecuar la composición de corrientes gaseosas a la emisión atmosférica
- Tratamiento de corrientes gaseosas en procesos industriales: igualmente puede eliminar compuestos en corrientes gaseosas que se utilicen como input en determinados procesos industriales
- También es muy extendido su uso en máscaras de gas o mascarillas con filtro para retener sustancias nocivas para la salud incluso microorganismos perjudiciales.

La AS, debido a su elevado contenido en carbono y su comportamiento frente a los tratamientos termoquímicos (principal proceso para la obtención de carbón activo), se convierte en un buen precursor para la obtención de este material adsorbente. Así se ha recogido en numerosos artículos de investigación.

En varios de ellos se ha analizado la capacidad del carbón activo de AS para la adsorción de metales y semimetales de corrientes líquidas y es que la generación de efluentes contaminados con metales es generalizada en industrias como la minería, fundición, textil y fabricación de baterías entre otras. Si estas corrientes se vierten a sistemas mayores como ríos o mares sin tratar pueden generar grandes impactos en estos medios y en los organismos que los habitan. Para la eliminación de estos iones metálicos están muy extendidas técnicas de separación como la ósmosis o filtros de membranas, pero debido a los elevados costes de adquisición, operación y mantenimiento de estos equipos se hace interesante analizar la capacidad del carbón activo para su sustitución por su simplicidad operacional, bajo coste, biodegradabilidad y disponibilidad (22).

Shafaqat et al. (124) analizaron las propiedades adsorbentes del biochar obtenido de la pirólisis de la AS para la eliminación de arsénico presente en la composición de las aguas subterráneas debido a la presencia de minerales en las rocas que contienen dicho elemento en su composición y el cual es perjudicial para la salud humana. También puede llegar a los

acuíferos por actividades humanas como el lavado de minerales en minería o por la utilización de pesticidas entre otros.

Para la obtención de este biochar, sometieron a la AS a un tratamiento termoquímico ya estudiado en este informe; la pirólisis. Así se trató en un reactor pirólítico durante 2 horas a la temperatura de 450 °C y el producto obtenido se trituró hasta un tamaño inferior a 250 µm para aumentar aún más la superficie específica del mismo.

Ajustaron sus resultados a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich obteniendo un mejor ajuste para el primer caso (R^2 0,97 para As (III) y R^2 0,98 para As (V)). El ajuste a la ecuación de Langmuir implica que la adsorción ha tenido lugar a través de enlaces químicos más fuertes que los de Van der Waals y que la separación se extiende hasta que en toda la superficie del biochar se ha formado una monocapa de átomos de As. Además, la velocidad con la que se adsorbe el As en el biochar es proporcional a la disponibilidad de superficie restante en el adsorbente. Se obtuvo un resultado interesante, y es que con este biochar se puede llegar a eliminar el As en su estado iónico (As (III)) a razón de 4,86 mg_{As}/g_{CA} con una tasa de eliminación del 94% y 3,6 mg_{As}/g_{CA} y el 90% de extracción para As (V), todo esto a pH neutros.

Por su parte, Toles et al. (125), estudiaron una vía de obtención de carbón activo a partir de AS consistente en un tratamiento con ácido fosfórico, seguido de un primer tratamiento térmico a baja temperatura (170 °C) en horno y un último tratamiento térmico de pirólisis donde se aumentó la temperatura del horno hasta los 450 °C durante una hora. Con el producto obtenido se ensayó la capacidad de adsorción de Cu⁺ obteniendo un resultado de 60 mg_{Cu}/g_{CA}. Para demostrar la eficacia del carbón activo obtenido, este se comparó con otros dos carbones activos comerciales. Así, el carbón activo de AS presentó una mayor superficie específica que los comerciales; 1283 m²/g frente a los 796 y 952 m²/g logrando una mayor eficacia en la eliminación de Cu⁺ así como de varios compuestos orgánicos (Figura 61).

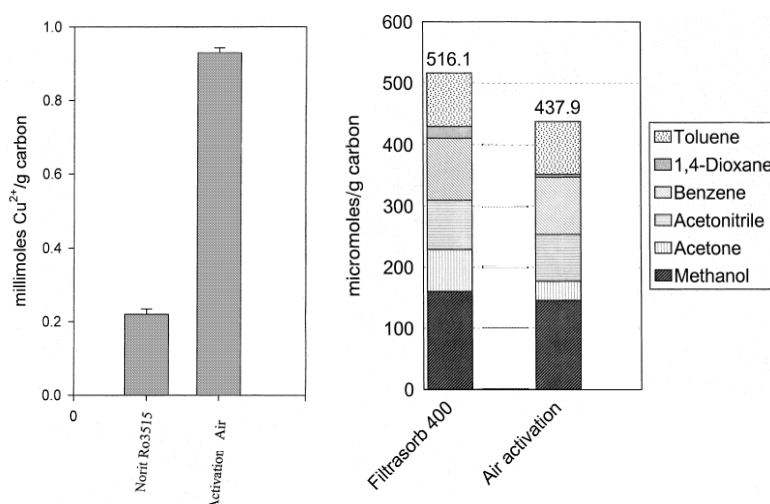


Figura 61 Comparación de la eficiencia de adsorción de diferentes compuestos por carbón activo de AS y carbones activos comerciales (125)

Se observa como la capacidad del carbón activo de AS es sustancialmente más eficaz a la hora de eliminar metales de corrientes fluidas que el carbón activo Norit Ro 3515. Para el caso de compuestos orgánicos el carbón activo de AS tiene un rendimiento similar al carbón activo comercial Filtrasorb 400 para compuestos como metanol, acetonitrilo, benceno y tolueno, pero no es tan efectivo para compuestos como la acetona y el 1,4 – Dioxano (Figura 61).

Del mismo modo, Ferro et al. (126) estudiaron la capacidad de adsorción del carbón activo obtenido mediante pirólisis de la AS con atmósfera de CO₂. Aplicaron un gradiente de calentamiento de 5 °C/min hasta los 850 °C durante 5h y obtuvieron así un carbón activo con un contenido en carbono del 96% y una superficie específica de 1103 m²/g. Se determinó la estructura porosa del carbón activo con un volumen total de poros abiertos del 60% y una distribución del 40% de macroporos, 21% de mesoporos y 39% de microporos. Con este carbón activo lograron una adsorción de casi el 80% para Cu⁺, 40% de Zn²⁺ y 13% para Cd⁺ (valores máximos alcanzados para un pH de la disolución de 5).

Por otro lado, Omri et al. (127) produjeron carbón activo a partir de AS mediante un primer calentamiento del material en atmósfera de nitrógeno hasta los 450 °C durante una hora. Pasado dicho tiempo, enfriaron el reactor y volvieron a calentar hasta los 800 °C durante 120 minutos en atmósfera de CO₂. También demostraron el efecto positivo del tratamiento químico mediante amoxidación del carbón activo obtenido.

Tabla 23 Mejoras obtenidas por el tratamiento de amoxidación del carbón activo (127)

	Sin amoxidación	Con amoxidación
Superficie específica (m ² /g)	1310	1398
Volumen medio de poros (cm ³ /g)	0,62	0,84
Diámetro medio de poros (nm)	1,9	2,4
Porosidad (%)	74	77

También comprobaron la eficacia de este carbón activo para la eliminación de compuestos orgánicos que impurifican el ácido fosfórico durante su proceso de producción. Con el carbón activo que obtuvieron a partir de la AS, lograron eliminar casi el 80% de los compuestos orgánicos (TOC) presentes en una disolución de ácido fosfórico. Un resultado muy positivo, que se intensifica aún más si se compara con carbones activos comerciales (Figura 62):

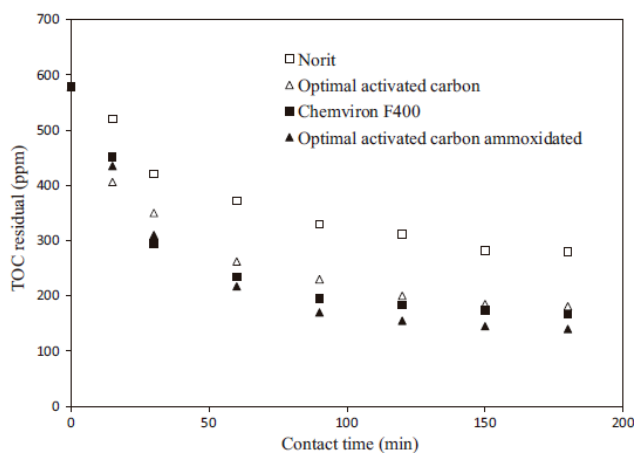


Figura 62 Comparación de la capacidad de eliminar compuestos orgánicos del ácido fosfórico de diferentes carbones activos; dos comerciales (Norit y Chemviron F400) y dos obtenidos de la AS, uno no amoxidado y otro amoxidado (127)

En (Tabla 24) se recoge el resumen de la bibliografía consultada acerca de la obtención de carbón activo a partir de AS. Se plasma en ella el método de producción de carbón activo seguido por los autores, así como los resultados obtenidos en términos de calidad del carbón activo (superficie específica y porosidad) y la capacidad de adsorber los compuestos analizados. Se incluye también la posible aplicación industrial en función del adsorbato analizado.

Tabla 24 Comparación de diferentes métodos de obtención de carbón activo a partir de AS así como las propiedades del producto obtenido y su capacidad adsorbente

REF.	OBTENCIÓN	ADSORBATO	INDUSTRIA	EFICIENCIA (mg/g)	SUPERFICIE ESPECÍFICA (m ² /g)	POROSIDAD
(128)	700°C/1h/N ₂ + 850°C/1,5h/H ₂ O	Dibromocloropropano	Purificación de agua de consumo	105	628	
		Trichloroetileno		115		
(129)	60°C/12h/KOH + 300°C/2h/N ₂ + 800°C/3h/N ₂	Azul de metileno	Adsorción de tintes	833	2054	Vt = 1,19 (cm ³ /g)
		Violeta de metilo		625		Vmicro = 15%
(130)	850°C/8h/CO ₂	Plomo	Purificación de agua de consumo	23	1246	Vt = 0,68 (cm ³ /g) Vmicro = 54% Vmeso = 12% Vmeso = 33%
(131)	25°C/EtOH + 85 °C/NaOH + 70°C/NaClO	Cobre	Purificación de agua de consumo	18	0,51	
(132)	400°C/2h/N ₂ + 100°C/3h/ H ₃ PO ₄ + 800°C/2h/H ₂ O	Metronidazol	Farmacéutica	34	104	Vt = 0,06 (cm ³ /g)
		Dimetridazol		31		
	400°C/2h/N ₂ + 600°C/75min/H ₂ O	Metronidazol		17	143	Vt = 0,12 (cm ³ /g)
		Dimetridazol		13		

Una tendencia más actual en las líneas de investigación es aquella en la que se apuesta por la utilización de la AS sin ningún tipo de transformación, algo que se ha denominado como biosorción. La principal ventaja de esta alternativa es la considerable reducción de coste de la obtención del material adsorbente, y es que no se requiere de ninguna transformación termoquímica ni la utilización de reactivos como si se requería para los carbones activos clásicos ya introducidos.

Estevinho et al. (24) aplicaron esta vía para la eliminación de pentaclorofenol en disolución acuosa. Determinaron que la superficie específica de la AS sin tratar es de 13 m²/g y los autores lograron eficiencias del 93% en la eliminación de este compuesto orgánico.

También se ha estudiado la capacidad de la AS sin tratar para la eliminación de iones de cromo VI, logrando una adsorción de 3,4 mg/g para pHs ácidos (133). La eficacia para la adsorción de plomo es de 32 mg/g y la de cobre de 11 mg/g, con una AS que posee una superficie específica de 0,4 m²/g y un volumen de poros de 0,918 cm³/g según (134).

4.1.4.2. *Composites*

Los composites son materiales compuestos principalmente por dos fases: una discontinua denominada como refuerzo que aporta mejores propiedades mecánicas a la mezcla y una fase continua o matriz que aporta las propiedades térmicas del material. Esta segunda fase envuelve el refuerzo creando una estructura monolítica (135). El interés de estos compuestos, es que dos materiales diferentes se combinan para generar otro cuyas propiedades son superiores a las de los componentes por separado (136).

La AS, por su composición y estructura, ha suscitado recientemente gran interés para su utilización en materiales compuestos de matriz polimérica. La utilización de AS en composites plásticos aporta ventajas como la reducción de costes de producción, disminución de la densidad y la abrasividad de equipos, aumento de la biodegradabilidad del polímero y además permite la sustitución del uso de productos derivados del petróleo.

El principal escollo técnico de la mezcla de AS y la matriz polimérica, es que el polvo de AS presenta una adhesión muy pobre a la fase continua, propiedad fundamental para una buena transmisión de las cargas mecánicas de la matriz a las partículas de refuerzo de AS. Para solventar este problema se puede optar por la modificación química de la superficie de las partículas de AS. Los principales procesos son la esterificación o eterificación, el lavado químico con compuestos alcalinos y la modificación física mediante radiación ultravioleta.

Una alternativa a esta modificación de la AS es la incorporación de un tercer elemento que se adiciona a la mezcla y que actúa como compatibilizador entre el refuerzo y la matriz. Es un aditivo interfacial que promueve la adhesión de los otros dos componentes mediante la creación de enlaces covalentes

Quiles et al. (137) obtuvieron un material compósito conformado por una matriz polimérica de PLA (ácido poliláctico) reforzado con polvo de AS y aditivado con aceite de linaza maleinizado. El interés de este composite es muy elevado debido a que el PLA es un polímero biobasado (se obtiene de materia prima renovable) y biodegradable obtenido a partir de la fermentación de biomasa amilácea y con unas propiedades muy similares a los polímeros que se obtienen con recursos fósiles no renovables como el poliestireno o el PET, ambos grandes contribuyentes en la acumulación de plásticos en el medio ambiente debido a su baja degradabilidad. Por tanto, un polímero que sea capaz de sustituirlos, obtenido a partir de materia biomásica renovable y que además mejora su interacción con el medio ambiente sería un gran avance en sectores como el alimenticio para el envasado de alimentos, fabricación de bolsas, platos y cubiertos desechables entre otros usos.

Estos autores recurrieron a la incorporación a la mezcla AS/PLA de aceite de linaza que además aporta propiedades como estabilidad térmica y ductilidad. Se analizó así la influencia en las propiedades del composite plástico a proporciones constantes de PLA y AS y variando la cantidad de aceite de linaza entre 0 y 10 ppc.

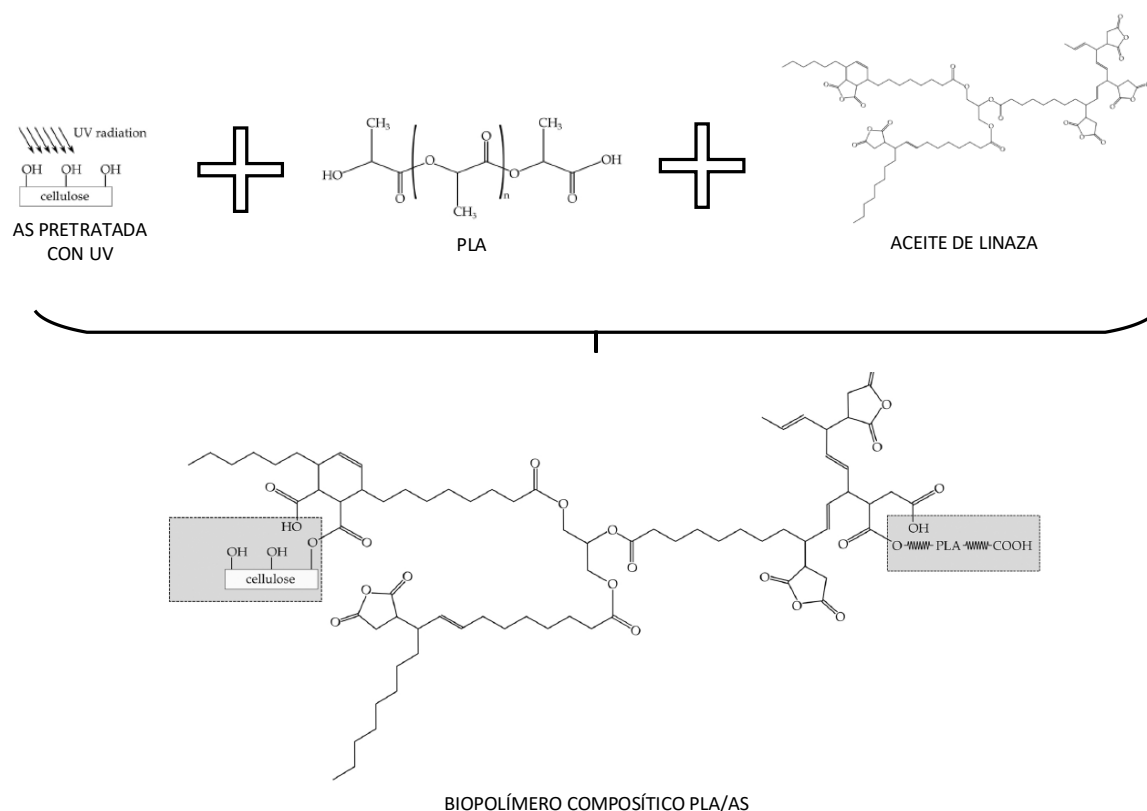


Figura 63 Componentes del composite PLA/AS (137)

Los mejores resultados se obtuvieron para unas mezclas en proporciones 70% PLA, 30% AS y 5 phr (partes por cien de resina), obteniendo los siguientes resultados térmicos y mecánicos:

Tabla 25 Afección de las propiedades térmicas y mecánicas del PLA por la adición de AS (137)

	PLA	Mezcla óptima
MECÁNICAS		
Módulo de Young (MPa)	2000	1350
Tensión de rotura (MPa)	63	38
Elongación hasta rotura (%)	5,2	10
Resistencia al impacto (kJ/m ²)	16	12
Dureza Shore D	80	84
TÉRMICAS		
Transición vítrea (°C)	67	59
Cristalización (°C)	111	106
Temperatura de fusión (°C)	172	172
Pérdida del 5% de masa (°C)	295	301
Temperatura de degradación (°C)	339	323
Punta de Vicat (°C)	56	81
Temperatura de deflexión (°C)	53	62
Coeficiente de expansión (µm/m °C)	79	74

Liminana et al. (138) mezclaron AS con polibutileno succinato (PBS), un polímero no biobasado (se obtiene principalmente de productos petroquímicos) pero biodegradable por compostaje. Esta mezcla es también muy interesante ya que permite reducir el uso de material de origen fósil además de disminuir su coste de producción. Su aplicabilidad es similar al PLA; cubertería desechable, bolsas, botellas, acolchados para agricultura etc. Estos autores ensayaron mezclas con diferentes proporciones de PBS manteniendo fija la proporción de AS (30%) y la concentración del aditivo (4,5%) que mejora la adhesión entre AS y PBS. Los compuestos utilizados como aditivos fueron:

- Aditivos epoxidados: aceite de linaza (ELO) y aceite de soja (ESBO)
- Aditivos ácido – maleinizados: dodecenilsuccínico anhídrido (derivado del petróleo) (DDSA) y aceite de linaza maleinado (MLO)
- Aditivos ácido – acrilizados: metil metacrilato (MMA) y ácido acrílico (AA), ambos derivados del petróleo

Los resultados que obtuvieron son (Tabla 26):

Tabla 26 Comportamiento mecánico y térmico en función del aditivo incorporado en el composite PBS/AS (138)

	PBS	PBS+AS=M	M+ELO	M+ESBO	M+MLO	M+DDSA	M+MMA	M+AA
MECÁNICAS								
Módulo de Young (MPa)	417	788	702	716	535	719	765	680
Tensión de rotura (MPa)	32	15	13	14	14	15	15	14
Elongación hasta rotura (%)	215	6,3	15	13	26	17	8	6
Resistencia al impacto (kJ/m ²)	17	2	4	3	4	1	3	0,5
Dureza Shore D	60	71	69	69	67	70	71	72
TÉRMICAS								
Temperatura de fusión (°C)	120	118	118	116	115	115	115	117
Pérdida del 5% de masa (°C)	338	336	292	296	296	271	291	268
Temperatura de degradación (°C)	415	412	408	407	408	407	403	406
Coefficiente de expansión (µm/m °C)	128	143	168	134	167	134	167	184

Como se venía comentado, la adición de AS como refuerzo en los composites plásticos provoca una disminución de las propiedades mecánicas de la matriz polimérica debido a la baja adhesión de las partículas de AS a la matriz. Así, como se observa, la incorporación de aditivos mejora mecánicamente el comportamiento del composite (mayor elongación hasta rotura y resistencia al impacto) y sin afectar sustancialmente la estabilidad térmica del material. Por tanto, se concluye que con la adición de AS a matrices poliméricas y aditivos que favorezcan la adhesión se pueden obtener unos materiales plásticos con unas propiedades mecánicas inferiores que la matriz, pero con unas ventajas importantes como la reducción del coste por el bajo valor de la AS, sustitución del uso de derivados del petróleo y aumento de la biodegradabilidad y biobasicidad.

Viendo el interés del MLO por su capacidad para mejorar las propiedades del composite, Liminana et al. (139) analizaron el efecto de la proporción de MLO así como de AS en la mezcla con respecto a las propiedades térmicas y mecánicas con los siguientes resultados:

Tabla 27 Influencia de las proporciones de AS y MLO en las propiedades del composite con PBS (139)

	PBS	PBS+AS=M	10%AS+1,5%MLO	20AS+3MLO	30AS+4,5MLO	40AS+6MLO	50AS+7,5MLO
MECÁNICAS							
Módulo de Young (MPa)	417	790	561	601	535	465	364
Tensión de rotura (MPa)	32	15	25	19	14	9	7
Elongación hasta rotura (%)	215	6	17	21	26	16	16
Resistencia al impacto (kJ/m ²)	17	2	5	4	4	3	3
Dureza Shore D	60	71	67	67	67	65	63
TÉRMICAS							
Temperatura de fusión (°C)	120	114	114	114	114	114	114
Pérdida del 5% de masa (°C)	338	336	338	305	296	273	256
Temperatura de degradación (°C)	415	412	415	414	408	396	379

Los autores concluyen que la mezcla óptima es aquella que contiene un 30% de AS y 4,5% de MLO, para la cual se obtienen unas propiedades equilibradas. Se establece esta proporción del 30% como límite por encima del cual el material es mucho más frágil y con menos cohesión.

Entre la bibliografía consultada, es muy recurrida la mezcla de AS con polipropileno (PP). El uso de este polímero está ampliamente extendido con gran variedad de usos, pero debido a que se obtiene de materiales derivados del petróleo y su baja biodegradabilidad, sumado a los actuales problemas derivados de las grandes acumulaciones de plásticos en el medio ambiente se hace imperante buscar una vía para mejorar estos contrapuntos. Como se introducía al principio del presente apartado, la adición de la AS puede solventar en cierta medida estos problemas.

Los resultados obtenidos por los diferentes autores para la obtención de composite AS/PP se recoge en (Tabla 28).

Tabla 28 Comparación de las propiedades mecánicas del composite AS/PP obtenido por diferentes autores

REF.	(140)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(142)	(142)	(142)	(143)	(144)	(143)	(143)	(144)	(144)	(145)	(145)	(145)
PP (%)	100	80	80	80	80	80	60	80	90	70	43	65	60	56	31	87	72	62
AS (%)	0	20	20	20	20	20	40	20	10	30	50	35	40	40	60	5	20	30
Pretratami.	-	-	-	NaOH	NaOH	Ester	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aditivo	-	8% SEBS- g-MA	-	8% SEBS- g-MA	-	-	-	-	-	2 phr PP-g- MA	4% PP-g- MA	2 phr PP-g- MA	2 phr PP-g- MA	4% PP-g- MA	4% PP-g- MA	8% SEBS- g-MA	8% SEBS- g-MA	8% SEBS- g-MA
Refuerzo extra	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3% MMM	2,5 phr MMM	5 phr MMM	-	5% MMM	-	-	-
PROPIEDADES MECÁNICAS																		
Módulo de Young (MPa)	1340 - 1590	1227	1427	1427	1213	947	-	-	-	1188	3313	1688	1738	1688	1563	1026	1173	1400
Tensión de rotura (MPa)	33 – 43	29	28	27	26	26	24	23	20	19	13	13	13	8	8	-	-	-
Elongación hasta rotura (%)	168 - 598	-	-	-	-	-	12	14	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Módulo de flexión (MPa)	1310 - 1630	-	-	-	-	-	-	-	-	1076	1271	1686	2086	706	659	-	-	-
Flexión de rotura (MPa)	30 - 60	-	-	-	-	-	-	-	-	31	24	26	26	11	10	-	-	-
Absorción de agua (%) a las 24h	0,0195 – 0,0205	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,51	-	-	0,44	0,66	-	-	-
Dureza Shore D	-	-	-	-	-	-	56	54	52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidad (Pa·s) a 200 °C	99	130	128	123	121	99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	118	139	146

Los pretratamientos de AS utilizados por algunos de los autores recogidos en (Tabla 28) han sido:

- Lavado químico con NaOH
- Esterificación con bromuro de dodecado

Los aditivos utilizados en los artículos recogidos en (Tabla 28) como compatibilizadores para mejorar la adhesión entre los componentes del composite han sido (Figura 64):

- Estireno – etileno/butileno – estireno con inserciones de anhídrido maleíco (SEBS-g-MA)
- Polietileno con inserciones de anhídrido maleico (PP – g – MA)

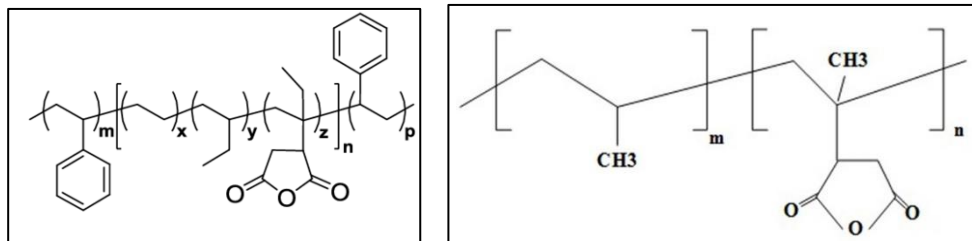


Figura 64 SEBS-g-MA (izquierda) y PP-g-MA como aditivos ligantes (141)

Para este composite AS/PP también se ha estudiado la utilización de arcillas de nanopartículas, en concreto de montmorillonita modificada (MMO) orgánicamente con una sal cuaternaria de amonio como refuerzo para la mejora de las propiedades mecánicas del composite.

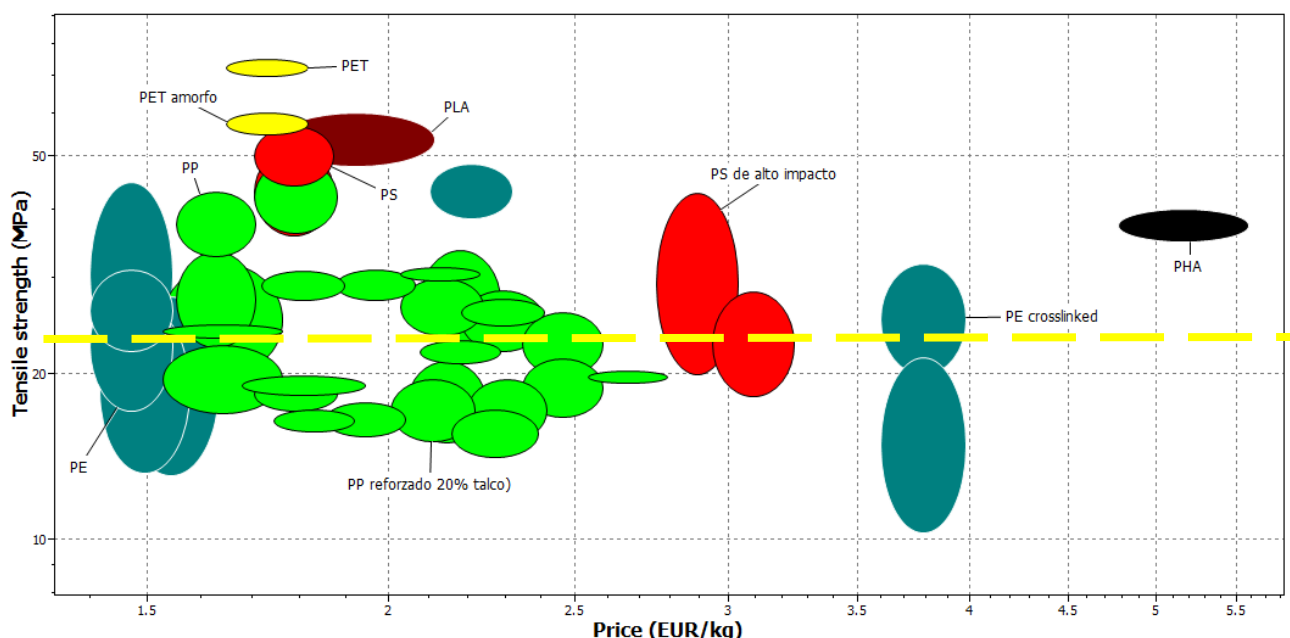


Figura 65 Coste y tensión de rotura de los diferentes polímeros y composites comerciales potencialmente sustituibles por PP reforzado con AS. PP (verde), PS (rojo), PE (azul), PHA (negro), PLA (marrón) y PET (amarillo). La línea amarilla de trazos representa la media de la tensión de rotura obtenida por los autores de (Tabla 28) sin considerar aquellos reforzados con arcilla. (158)

En la (Figura 65) se recoge por familias de polímeros aquellos que por comportamiento mecánico (en función de la tensión de rotura) y por ámbito de aplicación, son potencialmente sustituibles por composite de PP y AS. Se observa como el composite PP/AS posee un mejor comportamiento mecánico que una gran variedad de composites de polipropileno (PP), PP reforzado con talco y arcilla y algunos plásticos de poliestireno.

Con la AS se tiene por tanto un composite con unas características mecánicas aceptables, compatible con los equipos de producción y transformación de polímeros existentes, con unas propiedades como la reducción de coste de producción y un mejor comportamiento medioambiental que lo convierte en un material con gran interés.

El composite PP/AS aumenta su degradabilidad con respecto al PP gracias a la incorporación de la AS y lo convierte en un material parcialmente biobasado. En la (Figura 65) se han reflejado también dos polímeros biobasados y biodegradables como son el PLA y PHA. Ambos poseen un comportamiento mecánico superior pero debido a su proceso productivo poseen un coste mayor.

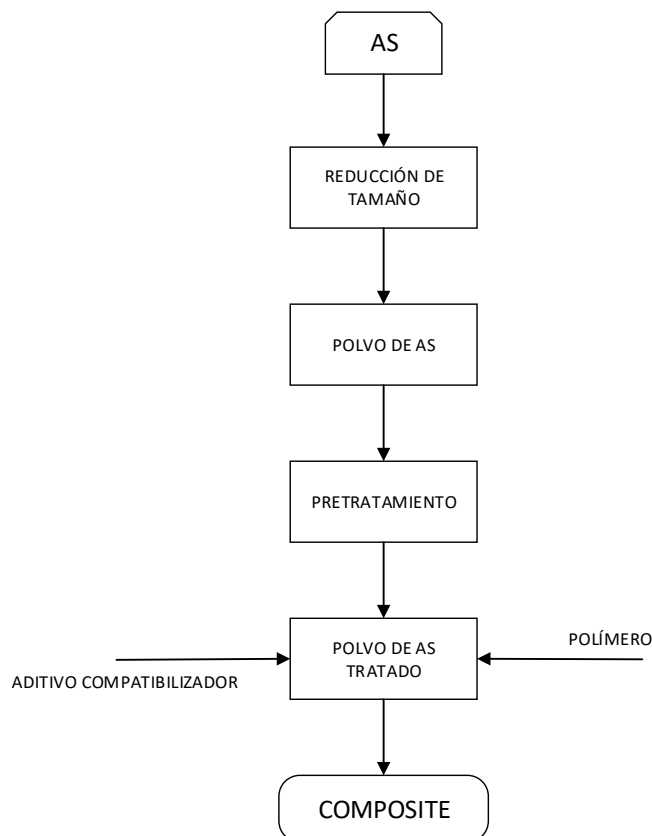


Figura 66 Proceso de obtención de composites con refuerzo de AS. Elaboración Propia

5. DISCUSIÓN

Se han recogido 8 posibles alternativas de valorización de la AS englobadas en tres familias (energía, productos químicos y materiales) cada una con un grado de avance tecnológico diferente, pero aun así todas ellas capaces de transformar este residuo en un producto valorizable apto para aportar mayores beneficios económicos a las empresas que las apliquen. Si se considera la producción investigadora como un índice del interés industrial de cada valorización, se han recogido 20 artículos relacionados con la producción de material adsorbente a partir de AS, 17 sobre su pirólisis, 13 de composites, 11 de gasificación, 9 sobre la extracción de antioxidantes, 6 de xilo – oligosacáridos y 2 de bioetanol.

La materialización de estas vías de aprovechamiento de la cáscara de almendra supondrá, en la mayoría de los casos, un importante y arriesgado desembolso económico derivado principalmente de la escasa experiencia técnica de la que se dispone en la actualidad. Aún así, a medio plazo, este hándicap se verá mermado por la proliferación de empresas que habrán desarrollado suficientemente las técnicas y equipos necesarios para la aplicación de estas vías de aprovechamiento, empujadas por la imperante necesidad del cambio de modelo actual hacia la economía circular. Este modelo deberá ser respaldado por las políticas económicas y medioambientales y las inversiones en I + D + i de las empresas y gobiernos.

6. CONCLUSIONES

Desde el punto de vista del avance tecnológico, es evidente que la combustión es sobre la que mayor experiencia se posee, siendo una solución muy escalable, desde estufas para calefacción de 10kWt hasta grandes calderas para la generación eléctrica de varias decenas de megavatios. Actualmente no es común el tratamiento de gases de combustión en calderas para calefacción doméstica, esto hace, que el uso extendido de la biomasa para este fin pueda originar problemas medioambientales como la concentración de partículas en el aire. Si se mejora este aspecto, se ha demostrado que la AS presenta ventajas frente a combustibles derivados del petróleo (en términos económicos y medioambientales) e incluso frente a otros biocombustibles ampliamente comercializados en la actualidad. Para la combustión industrial, debido a las grandes cantidades que se requieren, sería más ventajoso mezclar la AS con otras biomásas de peores propiedades térmicas y obtener una mezcla combustible mejorada.

Con un notable desarrollo tecnológico y experiencia inferiores, la gasificación de la AS para la obtención de calor y energía eléctrica se ha visto que mejora en eficiencia energética e impacto medioambiental a la combustión, pero debido a que el syngas requiere de un tratamiento previo a su utilización y que los equipos dedicados a su combustión son más costosos y requieren de una adaptación técnica a las propiedades del syngas, actualmente hacen muy costosa su aplicación. Aun así, como ya se ha visto existen varias plantas funcionales capaces de rentabilizar esta alternativa.

La gran ventaja de la pirólisis con respecto a los dos anteriores, es que se obtienen tres productos diferentes y todos valorizables. Como se observa por la producción bibliográfica, es el segundo más recurrido en investigación y es que su potencial es muy elevado por la capacidad del bioaceite de sustituir los combustibles fósiles en automoción. Esta tecnología permite además la aplicación del modelo de biorrefinería y lograr un aprovechamiento integral de todas las fases (líquida, sólida y gaseosa) generadas en la transformación. La principal traba tecnológica que impide la extensión industrial de esta vía es que se requieren de complejos métodos de tratamiento del bioaceite que implican reacciones catalíticas costosas.

Desde el punto de vista del valor de los productos y por tanto de la rentabilidad del proceso, la solución más atractiva sería la de la implantación de una biorrefinería capaz de transformar la AS en bioetanol, xilo – oligosacáridos y antioxidantes, todos ellos con fases de producción que se solapan. Se puede introducir incluso la obtención de hytano tal y como se comentaba en uno de los artículos analizados en el apartado 4.4.2.4.

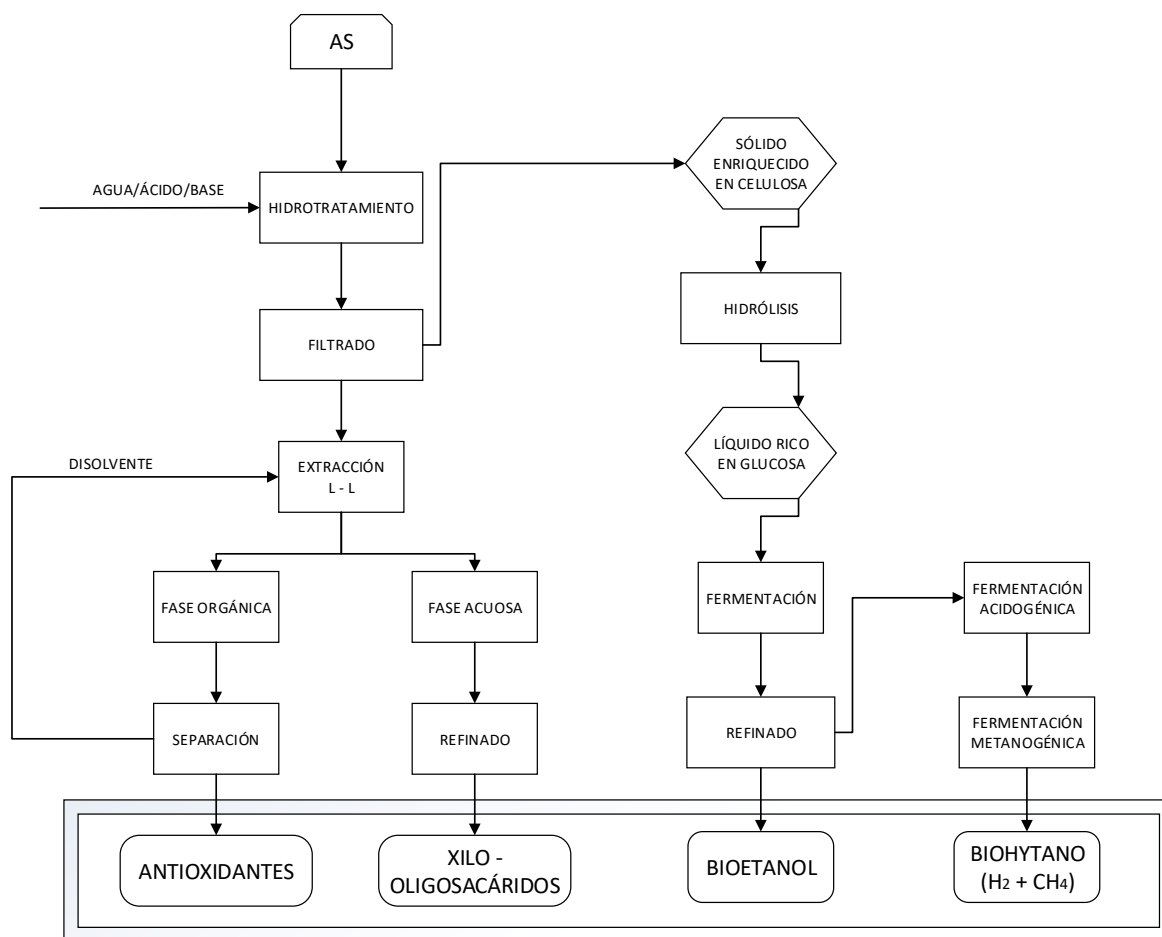


Figura 67 Valorización integral de la AS mediante la aplicación de conceptos de biorrefinería. Elaboración Propia.

Esta sería sin duda una de las soluciones más integrales para el aprovechamiento de la AS, con la producción de cuatro productos diferentes, dos de ellos (antioxidantes y xilo – oligosacáridos) con un alto valor añadido y los otros dos con unas connotaciones medioambientales más que remarcables en el ámbito de los biocombustibles.

La segunda vía de valorización que puede ser aplicada a nivel industrial a corto plazo, después de la combustión, es la fabricación de composites con AS como refuerzo y matriz polimérica. La obtención de estos materiales no requiere una gran adaptación de la maquinaria industrial que se posee en la actualidad, además de que el sector cuenta con una amplia experiencia en la obtención de polímeros reforzados. Los composites con AS presentan unas propiedades mecánicas inferiores que la matriz polimérica, pero la adición de compuestos que mejoran la adhesión entre la AS y la matriz permiten la obtención de composites con unas propiedades térmicas y medioambientales mejoradas. Estos composites son óptimos para aplicaciones no muy exigentes desde el punto de vista mecánico como la obtención de productos de envasado de alimentos y otros productos desechables, los cuales actualmente se fabrican a partir de productos derivados del petróleo con muy baja capacidad de biodegradabilidad y que derivan en graves problemas medioambientales por su uso y vertido.

Bibliografía

1. Parlamento Europeo y del Consejo, 2009. Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. [s.l.]: [s.n.].
2. DE LUCAS HERGUEDAS Ana Isabel, et al., 2012. *Biomasa, Biocombustibles y Sostenibilidad*. Palencia: Centro Tecnológico Agrario y Agroalimentario ITAGRA.CT.
3. GARCÍA CASTRO María Pilar, 2013. *Energía Biomasa*. Oviedo: [s.n.].
4. FAO Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. FAOSTAT . [En línea] <http://www.fao.org/faostat/es/?#home> [Citado el: 09 de 10 de 2019.].
5. IRTA Investigación y Tecnología Agroalimentaria, 2015. *Simposio Nacional de Almendro y Otros Frutos Secos*. Lleida: [s.n.].
6. MARTÍNEZ CANO Manuel, VELÁZQUEZ OTERO, Rocío y COLETO MARTÍNEZ, José Miguel, 2016. *El sector de los frutos secos*. [s.l.]: [s.n.].
7. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2019. *Jornada de frutos secos: caracterización del sector*. Valencia: [s.n.].
8. MAÑAS JIMÉNEZ Fernando, 2018. *Almendras, pistachos y nueces impulsan el sector de frutos secos en España*. Albacete : Instituto Técnico Agronómico Provincial de Albacete.,
9. Proalmendra. [En línea] <http://proalmendra.com/hoja-de-precios/>. [Citado el: 09 de 10 de 2019.]
10. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2017. *Superficies y Producciones de Cultivos*. [s.l.]: [s.n.]
11. Tecnologías y Servicios Agrarios S.A., 2011. *Estudio del Sector de Frutos de Cáscara; Caracterización estructural, estudio de mercado y perspectivas de desarrollo*. [s.l.]: [s.n.]
12. Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural; Secretaría general de agricultura y alimentación, 2016. *Caracterización del sector de la almendra en Andalucía*. [s.l.]: [s.n.]
13. Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible; Observatorio de precios y mercados, 2018. *El sector de la almendra en Andalucía; Informe final campaña 2018/2019*. [s.l.]: [s.n.]
14. BALAT MUSTAFA Trabzon, 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic material via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*. [s.l.]: [s.n.], Vol: 52, 2, Pag: 858-875
15. CORTÉS-ORTIZ William Giovanni, 2014. Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos para la Obtención de Etanol y Productos Químicos. *Journal of Technology*. [s.l.]: [s.n.], Vol: 13, 1, Pag: 39-44
16. AREA María Cristina, EVANGELINA VALLEJOS María, 2012. Biorrefinería a partir de residuos lignocelulósicos. *Conversión de residuos a productos de alto valor*. Saarbrücken: Editorial Académica Española.

17. MORALES DE LA ROSA Silvia, 2015. *Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos*. Memoria para aspirar al grado de doctor. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.
18. VAN LOO Sjaak, KOPPEJAN Jaap, 2008. *The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing*. London: Earthscan. ISBN 1844072495.
19. QUIROZ CASTAÑEDA Rosa Estela, FOLCH MALLOL Jorge Luis, CUERVO Laura, 2009. Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *BioTecnología*. Cuernavaca : BioTecnología, Vol: 13, 3.
20. CUEVAS ARANDA Manuel, 2017. *Aprovechamiento químico - industrial de la biomasa vegetal*. Material didáctico, Universidad de Jaén, Jaén.
21. GURDO Nicolás, 2016. *Mejoramiento de la levadura Saccharomyces cerevisiae Y138 por ingeniería evolutiva para la producción de bioetanol de segunda generación..* Tesis, Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires.
22. SAYITER Yildiz, 2017. Kinetic and isotherm analysis of Cu(ii) adsorption onto almond shell, *Ecological Chemistry and Engineering*. Cumhuriyet: De Gruyter, Vol: 24, 1, 87-106.
23. VALENTE NABAIS Joao M, et al., 2011. Production of activated carbons from almond shell, *Fuel Processing Technology*. Évora: Elsevier, Vol: 92, 2, Pag: 234 - 240.
24. ESTEVINHO B. N., et al, 2006. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues, *Journal of Hazardous Materials*. Porto: Elsevier, Vol:137, Pag: 1175-1181.
25. RAPAGNÁ Sergio, LATIF Ajmal, 1996. Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: the influence of temperature and particle size on product yield and distribution, *Biomass and Bioenergy*. L'Aquila: Pergamon, Vol: 12, 4, Pag: 281-288.
26. CABALLERO J. A., FONT R., MARCILLA A., 1996. Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics, *Thermochimica Acta*. Alicante: Elsevier, Vol: 276, Pag: 57-77.
27. DEMIRBAS Ayhan, 2002. Relationships Between Heating Value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive Contents of Biomass, *Energy exploration & exploitation* Fuels. Trabzon: Elsevier, Vol: 20, 1, Pag: 105-111
28. GARCÍA Angela et al., 2003. Comparison between product yields in the pyrolysis and combustion of different refuse, *Analitical and Applied Pyrolysis*. Alicante: Elsevier, Vol: 68, Pag: 577-598.
29. MOURE Andrés, et al, 2007. Antioxidant activity of extracts produced by solvent extraction of almond shells acid hydrolysates, *Food Chemistry* Ourense : Elsevier, Vol: 101, Pag: 193-201.
30. GONZÁLEZ Juan F. et al. , 2005. Use of almond residues for domestic heating. Study of the combustion parameters in a mural boiler, *Fuel Processing Technology*. Badajoz: Elsevier, Vol: 86, Pag: 1351-1368

31. NABARLATZ Debora, FARRIOL Xavier, MONTANÉ Daniel, 2005. Autohydrolysis of Almond Shells for the Production of Xylo-oligosaccharides: Product Characteristics and Reaction Kinetics, *Ind. Eng. Chem.* Tarragona: American Chemical Society, Vol: 44, Pag: 7746-7755.
32. LEDESMA B., et al., 2018. Method for promoting in-situ hydrochar porosity in hydrothermal carbonization of almond shells with air activation, *The Journal of Supercritical Fluids*. Mérida: Elsevier, Vol: 138, Pag: 187-192.
33. KACEM Imen, et al., 2016. Multistage process for the production of bioethanol from almond shell. *Bioresource Technology*. Sfax: Elsevier, Vol: 211, Pag: 154-163.
34. PIRAYESH Hamidreza, KHAZAEIAN Abolghasem, 2012. Using almond (*Prunus amygdalus* L.) shell as a bio-waste resource in wood based composite, *Composites: Part B*. Gorgan: Elsevier, Vol: 43, Pag: 1475-1479.
35. PLAZA M G, et al., 2010. Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents, *Separation and Purification Technology*. Oviedo: Elsevier, Vol: 71, Pag: 102-106.
36. GONZÁLEZ Juan F., et al., 2012. Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions. *Ind. Eng. Chem.* Badajoz: American Chemical Society, Vol: 44, Pag: 3003-3012.
37. AKTAS T., et al., 2015. Characterization of almond processing residues from the Central Valley of California for thermal conversion, *Fuel Processing Technology*. California: Elsevier, Vol: 140, Pag: 132-147.
38. MARTÍN - LARA M. A., ORTUÑO N., CONESA J. A., 2018. Volatile and semivolatile emissions from the pyrolysis of almond shell loaded with heavy metals, *Science of the Total Environment*. Granada: Elsevier, Vol: 613-614, Pag: 418-427.
39. TSANG Dan, et al., 2007. Renewable Energy Generation by Full-Scale Biomass Gasification System Using Agricultural and Forestal Residues, *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. Kowloon: ASCE.
40. GONZÁLEZ J. F., et al., 2006. Almond residues gasification plant for generation of electric power. Preliminary study, *Fuel Processing Technology*. Badajoz: Elsevier, Vol: 87, Pag: 149-155.
41. LORITE LATORRE Marta, 2017. *Reciclado de cáscara de almendra como materia prima secundaria en la fabricación de ladrillos de arcilla*, Trabajo fin de grado, Universidad de Jaén. Jaén.
42. KITANI Osamu, 1999. *Handbook of Agricultural Engineering*, American Society of Agricultural Engineers. Nihon: CIGR
43. MARCILLA A., et al., 2013. Thermal decomposition of the different particles size fractions of almond shells and olive stones. Thermal behaviour changes due to the milling processes, *Thermochimica Acta*. Alicante: Elsevier, Vol: 564, Pag: 24-33
44. ÖNAL Eylem , UZUN Bas ak Burcu, AYSE Eren, 2014. Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene, *Energy Conversion and Management*. Eskisehir: Elsevier, Vol: 78, Pag: 704-710

45. URRESTARAZU Miguel , MARTÍNEZ GABINO Alberto, SALAS María del Carmen, 2005. Almond shell waste: possible local rockwool. *Scientia Horticulturae*. Almería: Elsevier, Vol: 103, 4, Pag: 453-460.
46. Fundación Ellen MacArthur, 2016. *Hacia una economía circular: motivos económicos para transición acelerada*. [s.l.]: Ellen Macarthur Foundation
47. *Expansión/Datosmacro* [En línea] [Citado el: 20 de 12 de 2019.] <https://datosmacro.expansion.com/>.
48. Comisión Europea, 2018. *Marco de seguimiento para la economía circular*. Estrasburgo: [s.n.]
49. BP plc, 2019 *BP Statistical Review of World Energy*.
50. *Global Footprint Network National Footprint Accounts. Earth Overshoot Day*. [En línea] [Citado el: 23 de 01 de 2020.] <https://www.overshootday.org>.
51. *National Oceanic and Atmospheric Administration. NOAA*. [En línea] [Citado el: 20 de 11 de 2019.] <https://www.noaa.gov/>.
52. *National Aeronautics and Space Administration. Global Climate Change, Vital Signs of the Planet*. [En línea] [Citado el: 13 de 10 de 2019.] <https://climate.nasa.gov/vital-signs/arctic-sea-ice/>.
53. Greenpeace, 2018. *Imágenes y datos: así nos afecta el cambio climático* . Madrid : s.n.,
54. NEERAJ C Hanumante, YOGENDRA Shastri Hoadley, 2019. Assessment of circular economy for global sustainability using an integrated., *Resources Conservation & Recycling*.Mumbai: Elsevier, Vol: 151.
55. Fundación para la Economía Circular, . 2017. *Por qué y cómo desarrollar estrategias de economía circular en el ámbito regional*. [s.l.]: [s.n].
56. CANU ESPALIAT Mauricio, 2017. *Economía Circular y Sostenibilidad*. s.l.: CreateSpace. ISBN 1548165549
57. Comisión Europea, 2015 . *Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular*. Bruselas: s.n.
58. McKinsey Center for Business and Environment. 2015. *Growth Within: a circular economy vision for a competitive europe*. [s.l.]: [s.n.].
59. SANCHEZ Claudia. Metasystem Design. *Sistemas, diseño y desarrollo sostenible*. [En línea] [Citado el: 20 de 11 de 2019.]. <https://metasystemdesign.com/economia-circular/>.
60. MORATÓ Jordi, TOLLIN, Nicola, JIMÉNEZ, Luis, 2017. *Situación y Evolución de la Economía Circular en España*. Madrid : s.n.
61. Consejería de medio ambiente de la Comunidad de Madrid. Madrid7R. *La comunidad de Madrid por la Economía Circular*. [En línea] [Citado el: 14 de 12 de 2019.] <http://www.madrid7r.es/la-economia-circular/como-funciona>.

62. Plataformas Tecnológicas Españolas de Biomasa para la Bioeconomía, 2017. *Manual sobre las Biorrefinerías en España*. [s.l.]: [s.n.].
63. MESTRE María Victoria, 2018. *Bioeconomía: el diseño de un cambio de rumbo*. [s.l.]: Ambienta.
64. CHEN Paul, et al, 2010. Utilization of almond residues, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*. Beijing: [s.n.], Vol: 3, 4.
65. MCKENDRY Peter, 2002 Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. Colchester: Elsevier, Vol: 83, Pag: 37-46.
66. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007. *Biomasa; Edificios*. Madrid: IDAE, ISBN: 978-84-96680-19-7
67. REYES LINERO Ana Marina, 2016. *Proyecto de instalación de calefacción con caldera de biomasa*. Trabajo fin de grado, Universidad de Sevilla, Sevilla: s.n.
68. Comunidad de Madrid, 2006. *Sistemas Automáticos de Calefacción con Biomasa en Edificios y Viviendas*. Madrid: Escan,
69. Gas Ciudad Real. [En línea] [Citado el: 10 de 12 de 2019.] <https://www.gasciudadreal.com/calcular-la-potencia-calorifica-para-tu-casa/>.
70. Eurosta, AIE y Resolución de la Secretaría de Estado de Energía, 2013. *Poderes caloríficos de las principales fuentes energéticas*. [s.l.]: [s.n.].
71. Phyllis2. Phyllis. [En línea] [Citado el: 10 de 12 de 2019.] <https://phyllis.nl/>.
72. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. *Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes*. Madrid.
73. BiomasaToledo. [En línea] [Citado el: 11 de 12 de 2019.] <https://www.biomasatoledo.net/venta-pellets-madera/>.
74. Oficina Catalana del Canvi Climàtic, 2011. *Guía práctica para el cálculo de emisiones de gases de efecto invernadero (gei)*. [s.l.]: [s.n.].
75. Selectra, *Preciogas*. [En línea] [Citado el: 10 de 12 de 2019.] <https://preciogas.com/faq/precio-kwh>.
76. Aula Hunosa de la Geotermia y la Biomasa, 2016. *La Energía de la Biomasa*. Oviedo: Universidad de Oviedo
77. Ministerio de industria, turismo y comercio, 2007. *Energía de la biomasa*. Madrid: IDAE, ISBN: 978-84-96680-15-9
78. Red Española de Ciudades por el Clima, 2012. *Climatización urbana en las ciudades españolas*. Madrid: [s.n.].
79. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2019. *Consumo de energía final*. Madrid: s.n.

80. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2008 *Biomasa: Industria*. Madrid: IDAE, ISBN: 978-84-96680-31-9.
81. Ministerio de industria, turismo y comercio, 2007. *Biomasa; producción eléctrica y cogeneración*. Madrid: IDAE, ISBN: 978-84-96680-22-7.
82. Agencia Andaluza de la Energía, 2020. *La bioenergía en andalucía*. [s.l.]: [s.n.].
83. Agencia andaluza de la energía, consejería de empleo, empresa y comercio, 2017. *La biomasa en Andalucía*. [s.l.]: [s.n.].
84. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007. *Biomasa; Gasificación*. Madrid: IDAE, ISBN: 978-84-96680-20-3.
85. IEA Bioenergy, 2015. *Lessons Learned about Thermal Biomass Gasification*. Fahrni: Eteca, ISBN: 978-1-910154-55-7.
86. BASU Prabir, 2018. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Segunda Edición. Greenfield: Elsevier, ISBN: 978-0-12-396488-5.
87. LAPUERTA Magín, 2016. *Gasificación de biomasa y aplicación a motores diesel duales*. Presentacion didáctica, Universidad de Jaén.
88. GONZÁLEZ VÁZQUEZ, M P, et al, 2018. Comparison of the gasification performance of multiple biomass types in a bubbling fluidized bed, *Energy conversion and management* Oviedo: Elsevier, Vol: 176, Pag: 309-323.
89. SAFARI Farid, JAVANI Nader, YUMURTACI Zehra, 2018. Hydrogen production via supercritical water gasification of almond shell over algal and agricultural hydrochars as catalysts, *International journal of hydrogen energy* Tehran: Elsevier, Vol: 43, Pag: 1071-1080.
90. MOLINO A et al., 2013. Semi-continuous biomass gasification with water under sub critical conditions, *Fuel*. Matera: Elsevier, Vol: 112, Pag: 249-253.
91. MCCAFFREY Zach, et al., 2019. Air and steam gasification of almond biomass. *Frontiers in energy research*. California:[s.n.], Vol: 84 Pag: 0-7.
92. DI BLASI C., GALGANO A., 2019. Exothermic Events of Nut Shell and Fruit Stone Pyrolysis, *Sustainable Chemistry & Engineering*. Nápoles: American Chemical Society. Vol: 9, Pag: 9035-9049.
93. MONTOYA Jorge et al., 2014. *Pirólisis rápida de biomasa..* Medellín : Universidad Nacional de Colombia, ISBN: 978-958-761-774-0
94. MONTOYA Jorge I et al. Medellín : Ecopetrol, 2015.
95. PRIETO OLMO Manuel. *Efectos del biochar sobre el suelo, las características de la raíz y la producción vegetal*. Tesis doctoral, Universidad de Córdoba. Córdoba.
96. HAO Naijia, et al., 2016. Review of NMR Characterization of Pyrolysis Oils, *Energy & Fuels*. Tennessee: American Chemical Society, Vol: 30, Pag: 6863-6880.

97. PAPARI Sadegh, HAWBOLDT Kelly, 2015. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Newfoundland: Elsevier, Vol: 52, Pag: 1580-1595.
98. MOHAN Dinesh, PITTMAN Charles U, STEELE Philip H., 2005. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*. Mississippi: American Chemical Society, Vol: 20, Pag: 848-889.
99. BROWN Robert C, 2009. *1st Brazil-U.S. Biofuels Short Course*. Presentación didáctica. Universidad de Sao Paulo.
100. MANYÁ Joan J, RUIZ Joaquín, ARAUZO Jesús, 2007. Some Peculiarities of Conventional Pyrolysis of Several Agricultural Residues in a Packed Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Zaragoza: American Chemical Society, Vol: 46, Pag: 9061-9070.
101. GONZÁLEZ J F, et al., 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Badajoz: Elsevier, Vol: 85, Pag: 134-141.
102. DEMIRBAS Ayhan, 2006. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells, *Journal of analytical and applied pyrolysis*. Konya: Elsevier, Vol: 76, Pag: 285-289.
103. GRIQUI Najla, HALOUANI Kamel, AGBLEVOR Foster, 2014. A Bio-oil from pyrolysis of Tunisian almond shell: Comparative study and investigation of aging effect during long storage, *Energy for Sustainable Development*. Sfax: Elsevier, Vol: 21, Pag: 100-112.
104. FONT Rafael, et al., 1986. Fluidized-Bed Flash Pyrolysis of Almond Shells Temperature Influence and Catalysts Screening. *Industrial Engineering Chemistry Research* Alicante: American Chemical Society, Vol: 25, Pag: 491-496.
105. FONT Rafael, et al, 1993. Gas production by almond shell pyrolysis at high temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Alicante: Elsevier, Vol: 28, Pag: 13-27.
106. CONESA J A, MARCILLA A, J A, 1997. Evolution of gases from the pyrolysis of modified almond shells: effect of impregnation with CoCl_2 , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Alicante: Elsevier, Vol: 43, Pag: 56-69.
107. SAHA Badal C, COTTA Michael A, 2013. Alkaline Peroxide Pretreatment of Corn Stover for Enzymatic Saccharification and Ethanol Production, *Industrial Biotechnology*. Peoria: Board
108. ROJAS Sergio, et al., 2011. Producción de combustibles líquidos sintéticos, *Anales de Química*. Madrid: Real Sociedad Española de Química, Vol: 107, Pag: 69-75.
109. SUN Xiao et al., 2019. Syngas fermentation process development for production of biofuels and chemicals: A review, *Bioresource Technology Reports*. Stillwater: Elsevier, Vol: 7.

110. KAUR Manpreet et al., 2020. An efficient multiphase bioprocess for enhancing the renewable energy production from almond shells, *Energy Conversion and Management*. Haryana: Elsevier, Vol: 203.
111. RAMADOSS Govindarajan, MUTHUKUMAR Karuppan, 2015. Influence of dual salt on the pretreatment of sugarcane bagasse with hydrogen peroxide for bioethanol production, *Chemical Engineering Journal*. Chennai: Elsevier, Vol: 260, Pag: 178-187.
112. RUIZ Encarnación, et al., 2012. Estrategias de producción de bioetanol a partir de tallos de girasol, *Afinidad*. Jaén: Fundación Dialnet, Vol: 68, Pag: 417-423.
113. CUEVAS Manuel et al., 2015. Enhanced ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation of pretreated olive stones, *Renewable Energy*. Jaén: Elsevier, Vol: 74, Pag: 839-847.
114. SFAHLAN Ali Jahanban et al., 2009. Antioxidants and antiradicals in almond hull and shell (*Amygdalus communis* L.) as a function of genotype, *Food Chemistry*. Urmia: Elsevier, Vol: 115, Pag: 529-533.
115. FLÓREZ MARTÍNEZ S et al., 2002. Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes, *Nutrición Hospitalaria*. León: Coden Nuhoeq, Vol: 17, Pag: 271-278.
116. EBRINGEROVÁ Anna et al., , 2008. Chemical valorization of agricultural by - products: isolation and characterization of xylo-oligosaccharides and - based antioxidants from almond shell biomass, *BioResources*. Bratislava: s.n..
117. MOURE Andrés et al., 2006. Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals, *Process Biochemistry*. Ourense: Elsevier, Vol: 41, Pag: 1913-1923.
118. CRITTENDEN R, PLAYNE M, 1996, Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides, *Trends Food Science Technology*. [s.l.]: Elsevier, Vol: 7, Pag: 352-361.
119. NABARLATZ Debora et al., 2007. Almond shell xylo-oligosaccharides exhibiting immunostimulatory activity, *Carbohydrate Research*. Tarragona: Elsevier, Vol: 342, Pag: 1122-1128.
120. NABARLATZ Debora et al., 2006 Purification of xylo-oligosaccharides from almond shells by ultrafiltration, *Separation and purification technology*. Tarragona: Elsevier, Vol: 53, Pag: 235-243.
121. GOMIS MARCILLA Antonio Francisco, 1998. *Introducción a las operaciones de separación*. Alicante: Universidad de Alicante, ISBN: 4-7908-440-5.
122. GEANKOPLIS Christie J. , 1998. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. Tercera Edición. Mexico: Continental SA. ISBN:
123. Aguapedia, 2009. *Manual del carbón activo*. Sevilla: Universidad Politécnica de Sevilla.

124. SHAFQAT Ali et al., 2020. High sorption efficiency for As(III) and As(V) from aqueous solutions using novel almond shell biochar, *Chemosphere*. Faisalabad: Elsevier, Vol: 243, Pag:
125. TOLES Christopher A et al., 2000. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production, *Bioresource Technology*. Orleans: Elsevier, Vol: 71, Pag: 87-92.
126. FERRO GARCÍA M A, et al., 1987. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, *Pergamon Press*. Granada: Elsevier, Vol: 26, Pag: 363-373.
127. OMRI Abdessalem, BENZINA Mourad, AMMAR Najwa, 2013. Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Sfax: Elsevier, Vol: 19, Pag: 2092-2099.
128. KLASSON K Thomas et al., 2010. Feasibility of dibromochloropropane (DBCP) and trichloroethylene (TCE) adsorption onto activated carbons made from nut shells of different almond varieties, *Industrial Crops and Products*. New Orleans: Elsevier, Vol: 31, Pag: 261-265.
129. AHSAINI H Ait, et al, 2018. Cationic dyes adsorption onto high surface area ‘almond shell’ activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Materials Today Chemistry*. Agadir: *Materials Today Chemistry*, Vol: 8, Pag: 121-132.
130. FERRO GARCÍA M A, RIVERA UTRILLA J, BAUTISTA TOLEDO I, 1989. Removal Of Lead From Water By Activated Carbons, *Carbon*. Granada: Elsevier, Vol: 28, Pag: 545-552.
131. MAALLOUL Najeh, et al, 2017. Novel biosorbents from almond shells: Characterization and adsorption properties modeling for Cu(II) ions from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Gabes: Elsevier, Vol: 5, Pag: 2944-2954.
132. FLORES CANO J V, et al., 2016. Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells, *Journal of Environmental Management*. Granada: Elsevier, Vol: 169, Pag: 116-125.
133. PEHLIVAN Erol, ALTUN Türkan, 2008. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*. Konya: Elsevier, Vol: 155, Pag: 378-384.
134. RONDA A et al., 2013. *Effect of lead in biosorption of copper by almond shell*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Granada: Elsevier, Vol: 44, Pag: 466-473.
135. SHACKELFORD James F., 2007. *Introducción a La ciencia de materiales para ingenieros*. Sexta Edición. Madrid: Pearson Prentice Hall, ISBN: 978-8483226599.
136. SMITH William F., 2004. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Quinta Edición. Ciudad de Mexico: McGrawHill, ISBN: 9786071511522.
137. QUILES CARRILLO L, et al., 2018 Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil, *Industrial Crops & Products*. Alcoy: Elsevier, Vol: 111, Pag: 878-888.

138. LIMINANA P, et al., 2018. Development and characterization of environmentally friendly composites from poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers, *Composites Part B: Engineering*. Alcoy: Elsevier, Vol: 144, Pag: 153-162.
139. LIMINANA P, et al., 2018. The Effect of Varying Almond Shell Flour (ASF) Loading in Composites with Poly(Butylene Succinate (PBS) Matrix Compatibilized with Maleinized Linseed Oil (MLO), *Materials*. Valencia: [s.n.].
140. CES EduPack. [Software] 2013.
141. ZAHRA EL MECHTALI Fatima, et al., 2015. Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Reinforced with Almond Shells Particles: Impact of Chemical Treatments, *Journal of Bionic Engineering*. Rabat: Elsevier, Vol: 12, Pag: 483-494.
142. TASDEMIR Munir, 2017. Effects of Olive Pit and Almond Shell Powder on Polypropylene, *Key Engineering Materials*: Estandul: Trans Tech Publications, Vol: 733, Pag: 65-68.
143. FARSI Mohammad, ESHGHI Ayoub, 2013. A Study on Some Properties of Polypropylene Based Nanocomposites Made Using Almond Shell Flour and Organoclay, *Asian Journal of Chemistry*. Karaj: [s.n.], Vol: 25, Pag: 1043-1049.
144. ZAHEDI Meysam et al., 2015 Utilization of natural montmorillonite modified with dimethyl, dehydrogenated tallow quaternary ammonium salt as reinforcement in almond shell flour–polypropylene bio-nanocomposites, *Composites: Part B*. Noor: .
145. ESSABIR H et al., 2013. Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties, *Materials and Design*. Rabat: Elsevier, Vol: 51, Pag: 225-230.
146. Consejería de Economía, Conocimiento, Empresas y Universidad. Instituto de Estadística y Cartografía de Andalucía. [En línea] [Citado el: 09 de 10 de 2019.] <https://www.juntadeandalucia.es/institutodeestadisticaycartografia/>.
147. CORDEIRO V et al., 2001 *Study of some physical characters and nutritive composition of the portuguese's almond varieties..* Zaragoza: [s.n.]
148. LAUREANO - PÉREZ Lizbeth et al., 2014. Understanding Factors that Limit Enzymatic Hydrolysis of Biomass, *Applied Biochemistry and Biotechnology*. Michigan: [s.n.].
149. PINNA - HERNÁNDEZ Guadalupe M, MARTÍNEZ SOLER Ignacio, DÍAZ VILLENA Manuel J., 2019. Selection of biomass supply for a gasification process in a solar thermal hybrid plant for the production of electricity, *Industrial Crops & Products*. Almería: Vol: 137, Pag: 339-346.
150. FONT Rafael et al., 1988. Gaseous Hydrocarbons from Flash Pyrolysis of Almond Shells, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Alicante: American Chemical Society, Vol: 27, Pag: 1143-1149.
151. GLASSER W G, JAIN R K, SJOSTEDT M A., 1993 *Thermoplastic pentosan-rich polysaccharides from biomass*. Patente. Virginia.

152. GABRIELII I, et al., 2000 Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood, *Carbohydrate Polymers*. Uppsala: Elsevier, Vol: 43, Pag: 367-374.
153. DAMONTE E B, MATULEWICZ, M C, CEREZO, A S., 1996. Herpes simplex virus-inhibitory sulfated xylogalactans from the red seaweed *Nothogenia fastigiata*, *Chemotherapy*. [s.l.]: [s.n.].
154. HISAO, K Yasukazu, N. *Method for preparing an antitumor dextran using a dextran synthetase from Lactobacillus*. 1996.
155. MARTÍNEZ J M et al, 1995. Fractionation of residual lignocellulosics by dilute-acid prehydrolysis and alkaline extraction: application to almond shells, *Bioresource Technology*. Tarragona: Elsevier, Vol: 52, Pag: 59-67.
156. TIRYAKI Bahar et al., 2014. Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Ankara: Elsevier, Vol: 105, Pag: 276-283.
157. Parlamento y Consejo de la Unión Europea, 2008. *Directiva 2008/98/ce del parlamento europeo y del consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas directivas*.
158. Granta Design. *CES EduPack*. [Software] s.l. : Ansys, 2020.