

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Departamento de Ingeniería Rural

CTAER | Área de Biomasa

TESIS DOCTORAL

OPTIMIZACIÓN DE METODOLOGÍAS PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES
SÓLIDOS PROCEDENTES DE LA
INDUSTRIA DEL OLIVAR



Jesús Mata Sánchez

2015



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA



Centro Tecnológico Avanzado de Energías Renovables

A N D A L U C I A

TITULO: *Optimización de metodologías para la caracterización de biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar.*

AUTOR: *Jesús Bernardo Mata Sánchez*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2015
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS:

OPTIMIZACIÓN DE METODOLOGÍAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES SÓLIDOS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL OLIVAR

DOCTORANDO/A: JESÚS BERNARDO MATA SÁNCHEZ

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

El trabajo objeto de esta Tesis es fruto de un proceso de maduración largo y extenso en relación a un tema de gran trascendencia para el sector de la biomasa, como es el estudio exhaustivo de las propiedades físico-químicas de los biocombustibles sólidos derivados del olivar, así como su estandarización para el aseguramiento de la calidad de los mismos y de los procesos asociados a su conversión energética.

En la introducción, el doctorando demuestra un profundo conocimiento en torno al sector de los biocombustibles sólidos, haciendo una revisión exhaustiva desde lo más general a lo más específico, argumentando sólidamente la necesidad de esta investigación y justificando la aplicabilidad de este trabajo en el sector. La metodología del trabajo presenta el rigor que merece, donde el estudio experimental es exhaustivo, pudiendo así demostrar la hipótesis y obteniendo conclusiones validadas y robustas sobre el conocimiento generado.

Este trabajo multidisciplinar, que anexa el sector de la biomasa con las técnicas instrumentales analíticas, puede utilizarse como una guía de apoyo y consulta para el sector de los biocombustibles, específicamente a aquellos derivados del olivar, donde la información científica ordenada con el rigor apropiado no es fácil de encontrar.

Los resultados, publicados en revistas internacionales de alto impacto, están expuestos de una manera clara, detallada y meticulosa, a la vez que se ha intentado utilizar un lenguaje

claro y un discurso holístico, realizando una interpretación objetiva y juiciosa de los resultados y de su aplicabilidad práctica, comparándolos con los de otros trabajos previos y describiendo las limitaciones y fortalezas del estudio.

El desarrollo de la experiencia laboral e investigadora del doctorando en el Área de Biomasa del CTAER y el apoyo del departamento del Departamento de Ingeniería Rural de la UCO en su formación, han proporcionado una gran evolución que se ha visto repercutida en trabajos de gran calidad científica con aplicabilidad en el sector.

Publicaciones internacionales incluidas en el JCR derivadas del trabajo de Tesis:

- Mata-Sánchez,J., Pérez-Jiménez,J.A., Díaz-Villanueva,M.J., Serrano,A., Núñez-Sánchez,N. & López-Giménez,F.J. (2013) Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value. *Fuel*, **113**, 750-756.
Factor de impacto: 3.406 (Q2 Energy and Fuels)
- Mata-Sánchez,J., Pérez-Jiménez,J.A., Díaz-Villanueva,M.J., Serrano,A., Núñez-Sánchez,N. & López-Giménez,F.J. (2014) Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study. *Renewable Energy*, **66**, 251-256.
Factor de impacto: 3.361 (Q2 Energy and Fuels)
- Mata-Sánchez,J., Pérez-Jiménez,J.A., Díaz-Villanueva,M.J., Serrano,A., Nuñez-Sánchez,N. & López-Giménez,F.J. (2014) Corrosive Properties Prediction from Olive Byproducts Solid Biofuel by Near Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, **28**, 5136-5143.
Factor de impacto: 2.733 (Q2 Energy and Fuels)
- Mata Sánchez,J., Pérez Jiménez,J.A., Díaz Villanueva,M.J., Serrano,A., Núñez,N. & López Giménez,J. (2015) Assessment of near infrared spectroscopy for energetic characterization of olive byproducts. *Renewable Energy*, **74**, 599-605.
Factor de impacto: 3.361 (Q2 Energy and Fuels)
- Mata Sánchez,J., Pérez Jiménez,J.A., Díaz Villanueva,M.J., Serrano,A., Nuñez,N. & López Giménez,J. (2015). New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid biofuel. *Renewable Energy*, **78**, 566-572.
Factor de impacto: 3.361 (Q2 Energy and Fuels)

Contribuciones a Congresos:

- Abstract y póster presentado al 20th European Biomass Conference and Exhibition, en junio de 2012 en Mián (Italia) con el título “*Characterization of olive residues for power generation by near infrared spectroscopy*”.

- Poster presentado en el congreso IDRC 2012, celebrado en Chambersburg (USA) con el título “*Potencial of NIRS Technology for the Energetic Valorisation of Olive Byproducts*”.
- Asistencia al 21th European Biomass Conference and Exhibition, en junio de 2013 en Copenhague (Dinamarca).
- Asistencia y participación en las ferias BIOPTIMA 2012 y BIOPTIMA 2014, celebradas en Jaén y ponente en BIOPTIMA 2014 con la presentación titulada “*Mejora del Hueso de Aceituna como Biocombustible Sólido. Análisis rápido de parámetros mediante Tecnología NIR*”.
- Asistencia y participación en la Feria Internacional EXPOLIVA 2013, celebrada en Jaén.

Otras contribuciones de importancia:

- Dos de los artículos científicos elaborados en esta Tesis Doctoral han sido utilizados por AENOR para la elaboración de la norma oficial UNE 164003:2014 como así queda registrado en el apartado de referencias.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, 20 de abril de 2015

Firma de los directores



Fdo.: Francisco Jesús López Giménez



Fdo.: José Antonio Pérez Jiménez

Trabajo presentado por Jesús Bernardo Mata Sánchez para optar al Grado de Doctor por
la Universidad de Córdoba

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jesús B. Mata Sánchez', with a long horizontal stroke extending to the right.

Fdo. Jesús B. Mata Sánchez

FINANCIACIÓN

Este trabajo ha sido económicamente soportado por los siguientes medios:

- Proyecto de Investigación de Excelencia – Línea del Olivar (Convocatoria 2010) de la Junta de Andalucía, titulado “*Optimización de Metodologías para la Caracterización de Biocombustibles Sólidos Procedentes de la Industria del Olivar*” (AGR6813).
- Fondos propios del Centro Tecnológico Avanzado de Energías Renovables (CTAER).

AGRADECIMIENTOS

En este punto, me gustaría agradecer a todas las personas que durante estos años confiaron en mí y que su apoyo me ha servido para seguir adelante con todos los contratiempos que han podido surgir y me han ayudado a disfrutar de este trabajo de investigación de forma amplia y apasionarme por la investigación.

En primer lugar a Jesús López y a Sete, mis directores, por su apoyo incondicional y por haberme hecho crecer profesionalmente, y también personalmente, durante estos años.

A mis compañeros del CTAER, en especial a Manuel, Pedro y Miguel, quienes me han ayudado día a día en mi trabajo, con su disponibilidad y su alegría, han hecho que estos años hayan sido una experiencia maravillosa.

Agradecer especialmente a mis compañeros de proyecto, Antonio y Nieves, porque la formación y las enseñanzas que me han aportado han sido fundamentales para poder desarrollar mi investigación.

A mis amigos, especialmente a Patricia, Jesús, Almudena, José y Mari José, porque llevan más de tres años escuchando hablar de la Tesis Doctoral, apoyándome día a día, semana a semana, dando el 100% de su apoyo y cariño para poder seguir adelante.

Y por último, pero para mí lo más fundamental, a mi familia, papá y mamá, porque sin vuestro apoyo no creo que hubiera sido posible desarrollarme ni como persona ni como el profesional que soy.

Muchas gracias a todos los que me animasteis y me ayudasteis a seguir adelante, porque he tenido mucha suerte de teneros cerca durante todo este tiempo y espero seguir teniéndolos.

ÍNDICE

Resumen.....	23
Abstract.....	27
Motivación, hipótesis y objetivos.....	33
Prólogo a la introducción.....	39
Introducción.....	45
1 Situación energética actual.....	47
1.1 Contexto general.....	47
1.2 Energías renovables y biomasa en el contexto energético actual.....	52
2 Biomasa. Definición y tipos de biomosas. Biocombustibles.....	58
2.1 Origen de la biomasa.....	58
2.2 Biocombustibles. Tecnologías de conversión.....	61
3 Políticas energéticas y situación actual.....	65
3.1 A nivel mundial.....	67
3.2 A nivel europeo.....	69
3.3 A nivel nacional.....	76
3.4 A nivel regional.....	80
4 Biocombustibles sólidos.....	90
4.1 Estandarización de los biocombustibles sólidos. Parámetros de calidad.....	93
4.1.1 Contenido en humedad.....	96
4.1.2 Contenido en cenizas.....	97
4.1.3 Contenido en materias volátiles.....	99
4.1.4 Ensayo de poder calorífico.....	99
4.1.5 Ensayo de análisis elemental (CHN).....	100
4.1.6 Contenido total de azufre y cloro.....	101
4.1.7 Determinación de elementos mayoritarios.....	103
4.1.8 Determinación de elementos minoritarios.....	104
4.1.9 Determinación de la densidad aparente de pila.....	104
4.1.10 Determinación de la durabilidad mecánica de pellets.....	105
4.1.11 Determinación de la distribución granulométrica.....	105
4.1.12 Determinación de la fusibilidad.....	106
4.1.13 Determinación del contenido en materia grasa.....	107
5 Biomasa del olivar.....	108

5.1 El olivar como fuente de biomasa.....	108
5.2 Obtención de los biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar	111
5.2.1 Proceso de obtención de aceite de oliva en las almazaras y subproductos generados.....	112
5.2.2 Proceso de obtención de biocombustibles sólidos en las extractoras.....	114
5.2.3 Proceso de obtención de biocombustibles sólidos en las entamadoras.....	115
5.3 Potencial y características de los biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar.....	116
5.3.1 Poda del olivar.....	116
5.3.2 Hueso de aceituna.....	120
5.3.3 Orujillo.....	129
5.4 Caracterización de los parámetros físico-químicos de calidad de los biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar.....	131
6 Espectroscopia NIR.....	141
6.1 Fundamentos de la Espectroscopia NIR.....	142
6.1.1 Origen del espectro en el infrarrojo cercano.....	142
6.1.2 Regiones espectrales en infrarrojo cercano.....	144
6.2 Instrumentación.....	147
6.3 Quimiometría.....	151
6.3.1 Desarrollo de modelos de calibración multivariantes.....	152
6.4 Tecnología NIR y biocombustibles sólidos.....	161
Bibliografía.....	163
Conclusiones.....	183
Futuras líneas de investigación.....	187
Anexo. Artículos publicados.....	191

- I. Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value.
- II. Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study.
- III. Assessment of near infrared spectroscopy for energetic characterization of olive byproducts.
- IV. Corrosive Properties Prediction from Olive Byproducts Solid Biofuel by Near Infrared Spectroscopy.
- V. New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid biofuel.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación del uso de las energías renovables como fuente de energía respecto a los combustibles fósiles.....	53
Tabla 2. Implicaciones económicas, medioambientales y sociales de la producción y uso de la biomasa.....	55
Tabla 3. Clasificación de tipos de biomasa por procedencia.....	59
Tabla 4. Consumo interior bruto de energías renovables entre los años 2001 y 2013 en UE-28	72
Tabla 5. Energía primaria producida con biomasa en los países de la Unión Europea en 2012 y 2013.....	73
Tabla 6. Evolución de la potencia eléctrica instalada en España con energías renovables y biomasa.....	77
Tabla 7. Evolución de energía consumida en aplicaciones térmicas con energías renovables y biomasa.....	78
Tabla 8. Emisiones de CO ₂ evitadas entre 2005 y 2010 por el incremento de fuentes renovables en los mismos años en el área de la electricidad, el sector térmico y el transporte	79
Tabla 9. Objetivos y valores alcanzados de acuerdo a lo proyectado en el PASENER.....	81
Tabla 10. Principios y objetivos a cumplir en 2020 en Andalucía.....	82
Tabla 11. Potencial biomásico en Andalucía en 2013.....	83
Tabla 12. Evolución de la potencia y capacidad instalada en biomasa eléctrica, térmica y biocarburantes en Andalucía entre 2003 y 2012	84
Tabla 13. Producción bruta de energía eléctrica en Andalucía entre los años 2000 y 2013	86
Tabla 14. Plantas de generación eléctrica con biomasa en funcionamiento en Andalucía en 2013	87
Tabla 15. Características químicas de la celulosa y lignina.....	91
Tabla 16. Composición básica de la biomasa lignocelulósica.....	91
Tabla 17. Poder calorífico superior de diversos biocombustibles sólidos y de sus componentes.....	91
Tabla 18. Parámetros principales analizados en biocombustibles sólidos y norma correspondiente	95

Tabla 19. Características físico-químicas de las distintas fracciones que comprenden el cultivo del olivar.....	120
Tabla 20. Composición química del hueso de aceituna y su semilla	121
Tabla 21. Características físico-químicas de un hueso sucio, con pulpa y finos, y el mismo hueso después de su limpieza.	124
Tabla 22. Características físico-químicas de un hueso proveniente de una entamadora y un hueso limpio proveniente de almazara	126
Tabla 23. Investigaciones y usos actuales o futuros del hueso de aceituna y su semilla.	128
Tabla 24. Características físico-químicas de 47 muestras de orujillo analizadas.....	130
Tabla 25. Especificación del hueso de aceituna	133
Tabla 26. Especificación de pellets de madera clasificados para aplicaciones comerciales y residenciales	135
Tabla 27. Especificación de astillas de madera clasificadas	136
Tabla 28. Especificación de leña de madera clasificada	137
Tabla 29. División de la región del infrarrojo.	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparación del consumo energético mundial en 1973 y en 2012.	48
Figura 2. Distribución por países del consumo mundial de energía en 2013.....	48
Figura 3. Distribución de reservas mundiales probadas de petróleo en 2013..	48
Figura 4. Balance económico entre importaciones y exportaciones energéticas en España desde 2006 a 2012.....	49
Figura 5. Emisiones mundiales de CO ₂ según combustible desde 1971 a 2012	50
Figura 6. Emisiones mundiales de CO ₂ por sector en 2012.....	51
Figura 7. Esquema del ciclo de la biomasa con la recirculación del CO ₂ en el ciclo.....	56
Figura 8. Procesos de transformación de la biomasa.....	62
Figura 9. Planes energéticos y reuniones llevados a cabo en los últimos años a nivel mundial, europeo, nacional y regional con los principales objetivos a lograr.....	66
Figura 10. Producción primaria, generación eléctrica y calor consumido en la Unión Europea a partir de biomasa en 2013.....	75
Figura 11. Consumo de energía primaria en 2013 en España	77
Figura 12. Ratio de producción de biomasa en España por comunidades autónomas .	108
Figura 13. Tipos de residuos generados en el olivar y en las agroindustrias relacionadas	109
Figura 14. Potencial biomásico a partir de una hectárea de olivar.....	110
Figura 15. Aprovechamiento en Andalucía de los residuos generados en el olivar.....	110
Figura 16. Esquema del ciclo integral de las empresas agroalimentarias del sector del olivar.....	112
Figura 17. Proceso de elaboración del aceite de oliva y generación de subproductos en un sistema de dos fases	113
Figura 18. Esquema del proceso de extracción del aceite de orujo del alperujo u orujo y subproductos generados.....	114
Figura 19. Esquema del proceso de obtención de las aceitunas de mesa y subproductos generados	115
Figura 20. Sección transversal y composición física de la aceituna.....	121
Figura 21. Diagrama del proceso de análisis en el laboratorio por normativa oficial..	138
Figura 22. Espectro electromagnético	142

Figura 23. Vibraciones moleculares entre dos átomos respecto de un átomo central ..	143
Figura 24. Representación de las zonas del espectro NIR donde se manifiestan los principales grupos funcionales	145
Figura 25. Diferentes modos de interacción de la materia con la radiación NIR.....	146
Figura 26. Sistema de selección de longitud de onda con red de difracción.....	148
Figura 27. Sistema de filtros para la selección de longitudes de onda	149
Figura 28. Sistema de filtros optoacústicos para la selección de longitudes de onda ..	149
Figura 29. Generación de un haz de luz NIR mediante interferómetro.....	150
Figura 30. Esquema básico de las etapas de elaboración de un modelo predictivo por espectroscopia NIR.....	151
Figura 31. Representación gráfica de la reducción de la dimensionalidad llevada a cabo mediante análisis de PCA desde un sistema de 3 variables a uno de 2 componentes principales.....	156
Figura 32. Ejemplo de representación de los dos primeros scores en un estudio de PCA.	157
Figura 33. Esquema del proceso de validación cruzada.....	158
Figura 34. Representación de cómo aumenta la robustez de un modelo quimiométrico si se van aumentando el número de muestras y realizando validaciones a lo largo del tiempo	159

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Estufa de secado Memmert UFE 800/700.	97
Fotografía 2. Horno mufla Nabertherm LVT 15/11.	98
Fotografía 3. Bomba calorimétrica PARR 6300.	100
Fotografía 4. Analizador LECO TruSpec CHN 620-100-400.	101
Fotografía 5. Potenciómetro automático Tritator Mettler Toledo G20.	102
Fotografía 6. Analizador LECO TruSpec S 630-100-700.	102
Fotografía 7. ICP OES VARIAN 715-ES.	103
Fotografía 8. Contenedor estandarizado.	104
Fotografía 9. Durabilímetro IDURA-01.	105
Fotografía 10. Equipo de granulometría Restch AS 400.	106
Fotografía 11. Analizador LECO AF700 789-700-100.	106
Fotografía 12. Montaje extracción Soxhlet.	107
Fotografía 13. Máquinas separadoras hueso-pulpa (deshuesadoras).	114
Fotografía 14. Poda de olivar recogida y colocada en bolsa para su envío al laboratorio de análisis.	117
Fotografía 15. Separación de hueso de aceituna en almazara.	122
Fotografía 16. Hueso de aceituna sucio y hueso de aceituna limpio después de tratamientos de limpieza y secado.	123
Fotografía 17. Hueso de aceituna proveniente de entamadora.	125
Fotografía 18. Parque de almacenamiento de orujillo en planta de generación de energía eléctrica con biomasa.	129

ABREVIATURAS Y SIGLAS

- % (m/m): Porcentaje masa - masa
- AAE: Agencia Andaluza de la Energía
- ADABE: Asociación para la Difusión de la Biomasa en España
- AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación)
- AOTF: Filtros ajustables acusto-ópticos
- APPA: Asociación de Productores de Energías Renovables
- ASEMFO: Asociación Nacional de Empresas Forestales
- AVEBIOM: Asociación Española de Valorización Energética de la Biomasa
- BIOPLAT: Plataforma Tecnológica Española de la Biomasa
- cal: Caloría
- CCGT: Ciclos Combinados de Turbina de Gas
- CEN: Comité Europeo de Normalización
- CPs: Componentes Principales
- CTAER: Centro Tecnológico Avanzado de Energías Renovables
- CTN: Comité Técnico de Normalización
- CV: Validación cruzada
- EBTP: Plataforma Tecnológica Europea de Biocombustibles
- EE.UU.: Estados Unidos
- EEA: Agencia Europea de Medio Ambiente
- EERA: Alianza Europea de Investigación en Energía
- EERR: Energías Renovables
- EIBI: Iniciativa Europea Industrial en Bioenergía
- EN: Norma Europea
- ETBE: bio-etil-tercbutil-éter
- ETCV: Error típico de validación cruzada
- FAAS: Espectrometría de Absorción Atómica de Llama
- FAO: Fondo de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
- FES: Espectroscopia de Emisión de Llama

- FIR: Infrarrojo lejano
- FT: Transformada de Fourier
- g: Gramo
- GWh: Gigavatio-hora
- ha: Hectárea
- HFC: Hidrofluorocarbonos
- ICP-OES: Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo
- ICP-MS: Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
- IDAE: Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía
- IEA: Agencia Internacional de la Energía
- IPCC: Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático
- IR: Infrarrojo
- ISO: Organización Internacional de Normalización
- J: Julio
- kWh: Kilovatio-hora
- LED: Diodo emisor de luz
- min: Minuto
- MIR: Infrarrojo medio
- MJ: Megajulio
- mm: Milímetros
- MSC: Pretratamiento del efecto multiplicativo de la dispersión
- Mt: Megatonelada
- Mtep: Millón toneladas equivalente de petróleo
- MW: Megavatio
- NIR: Infrarrojo cercano
- nm: nanómetro
- NO_x: Óxidos de Nitrógeno
- OMM: Organización Meteorológica Mundial
- PANER: Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España
- PASENER: Plan Andaluz de Sostenibilidad Energética
- PCA: Análisis de Componentes Principales

- PCI: Poder Calorífico Inferior
- PCS: Poder Calorífico Superior
- PER: Plan de Energías Renovables
- PFC: Perfluorocarbonos
- PFER: Plan de Fomento de Energías Renovables
- PLEAN: Plan Andaluz de Sostenibilidad Energética
- PNUMA: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
- R²: Coeficiente de determinación
- RD: Real Decreto
- RHC: Plataforma Tecnológica Europea de Climatización Renovable
- RMS: Valor Cuadrático Medio
- RPD: Relación entre la desviación estándar y el error típico de validación cruzada o de predicción.
- SEC: Error estándar de calibración
- SECV: Error estándar de validación cruzada
- SEP: Error estándar de predicción
- SNV: Transformación de la varianza normal estándar
- SO_x: Óxidos de azufre
- TIEPI: Tiempo de interrupción equivalente de la potencia instalada
- TWh: Teravatio-hora
- UE: Unión Europea
- UNE: Una Norma Española

RESUMEN

El desarrollo del presente trabajo de investigación que aquí se expone, tiene su origen como consecuencia de una necesidad tecnológica empresarial identificada en el campo de la utilización de los biocombustibles sólidos como fuente de energía renovable, los cuales se fundamentan en el actual panorama energético mundial. Los problemas ambientales y de dependencia energética de la sociedad, derivados del elevado consumo de combustibles fósiles, han hecho necesario adoptar medidas dirigidas a impulsar nuevos modelos energéticos, renovables, eficientes, económicamente viables, prácticos y seguros, que den respuesta a las necesidades de abastecimiento de energía en el contexto de un desarrollo sostenible.

Entre las energías renovables, la biomasa juega un papel muy importante en el nuevo marco energético, ya que los residuos agrícolas se producen en cantidades grandes en todo el mundo, y su alto contenido energético es gestionable, fuera de las inconveniencias que presentan otras fuentes renovables, como el sol y/o el viento, sujetas a disponibilidades temporales para su aprovechamiento.

En las regiones mediterráneas del suroeste europeo, entre ellas Andalucía, el cultivo del olivar presenta un elevado valor ambiental gracias a su contribución en el desarrollo de sistemas sostenibles, generación de productos de alto valor nutricional y agronómico, así como por su alto potencial como sumidero de gases de efecto invernadero y de generación de residuos biomásicos con un alto potencial energético.

En este sentido, la caracterización de los parámetros físico-químicos que determinan la calidad de estos residuos, proporciona a las empresas del sector la base de conocimiento necesaria para la elaboración de estrategias industriales que conduzcan hacia una optimización de los costes de producción, e igualmente de diferenciación del producto, maximizando la rentabilidad económica y el desarrollo del mercado de los biocombustibles sólidos.

Dada la falta de información con rigor científico existente en la bibliografía en lo relativo al uso eficiente de los biocombustibles sólidos procedentes del olivar con los fines indicados, el presente trabajo de investigación ha evaluado el potencial de la biomasa residual del olivar, como fuente de energía renovable, y ha optimizado la valorización de sus residuos, fundamentalmente el hueso de aceituna (por su mayor volumen de consumo doméstico e industrial), así como la poda de olivar y el orujillo. En este sentido, y en base a la caracterización físico-química de más de 300 muestras de hueso de aceituna (recogidas por toda la geografía nacional e internacional) se han realizado estudios de variabilidad de las propiedades energéticas de las mismas, diferenciando entre las muestras provenientes de almazaras y las muestras tratadas por empresas de distribución. En base a estos resultados, y tras

un exhaustivo tratamiento estadístico de los mismos, se han establecido sistemas de calidad y obtenido ecuaciones avanzadas de predicción del poder calorífico a partir de otros parámetros. Adicionalmente, se han desarrollado nuevos métodos analíticos que determinan las impurezas en este biocombustible. Los datos generados en esta Tesis Doctoral han sido la base de conocimiento necesaria para que la Agencia Española de Normalización (AENOR) publique su norma oficial sobre las especificaciones del hueso de aceituna como biocombustible sólido UNE 164003:2014. Cabe destacar que es la primera vez que una norma sobre biocombustibles sólidos se elabora íntegramente en España por el Subcomité nacional.

Por otro lado, la valorización energética de los biocombustibles sólidos a partir de la determinación cuantitativa de sus propiedades, se realiza mediante una metodología estandarizada que utiliza técnicas instrumentales de laboratorio que resultan costosas y conllevan tiempos de determinación elevados para el productor de biomasa. En este sentido, la observación con carácter científico del sector llevada a cabo por el equipo de investigación de este trabajo, ha permitido identificar la necesidad por parte de la industria bioenergética de disponer de herramientas analíticas rápidas, económicas y precisas, que permitan cumplir con los niveles de control requeridos en la actualidad, y posibiliten la trazabilidad integral de materias primas y procesos en aras de un mejor aprovechamiento de los recursos. En este contexto, este trabajo de investigación ha identificado y evaluado la Espectroscopia NIR (Near-Infrared), como técnica instrumental que reúne los requisitos necesarios para el desarrollo de sistemas de aseguramiento y control de calidad de productos y procesos acordes con las nuevas demandas del sector. Con este fin, se ha investigado y desarrollado una metodología analítica capaz de predecir parámetros físico-químicos tales como humedad, cenizas, volátiles, poder calorífico, análisis elemental, cloro y azufre para el hueso de aceituna, la poda del olivar y el orujillo. Los modelos quimiométricos desarrollados en el marco de esta Tesis presentan la robustez estadística necesaria para la determinación precisa de los parámetros de calidad en estos residuos requerida por el sector empresarial de la producción de biocombustibles sólidos.

El conocimiento científico y el estudio de los biocombustibles del olivar generado en esta investigación, así como la implantación de la espectroscopia NIR en el sector empresarial relacionado, pone de manifiesto el importante, y necesario de aprovechar, potencial energético de este tipo de residuos. Este hecho, ligado a los resultados obtenidos e implementados en el aseguramiento de la calidad de los biocombustibles del olivar, supone la base científica necesaria para empresas del sector, en particular, y para administraciones públicas, en general, como herramienta para generar el impulso de una industria estratégica desde el punto de vista de la seguridad energética sostenible y del desarrollo económico, social y medioambiental, en las regiones del área mediterránea, entre ellas Andalucía.

ABSTRACT

The research work that is presented in this thesis originates from a technological need identified in the scope of utilization of solid biofuels as a source of renewable energy, which is based on the on the current global energy landscape. Environmental and energy dependency problems derived from the higher fossil fuels consumption has made necessary to take steps in order to propel new energetic models, which ought to be renewable, efficient, economically profitable, safe, practical and able to satisfy the demands of energy supply in the context of sustainable development.

Among the renewable energy sources, biomass plays an important role in the energetic framework due to fact that agricultural wastes are produced in large volumes throughout the world. Additionally, it shows a high energetic content, which is manageable, in contrast to other renewable sources dependent on climate conditions, such solar and wind power.

In the Mediterranean areas of Southwestern Europe, like Andalusia, olive farming has a high environmental value due to its contribution to the development of sustainable systems and generation of high nutritional value and agronomic products, as well as its high potential as a sink for greenhouse gases and generation of biomass residues with high energy potential.

In this regard, the physicochemical characterization of these residues provides knowledge to the bioenergy sector to help them develop industrial strategies that could lead to an optimization of production costs and product differentiation, which will maximize profitability and the market development of solid biofuels.

Due to the lack of accurate bibliography related to an efficient use of olive solid biofuels, this research work has assessed the potential of the residual olive biomass as renewable energy source. Firstly, the main objective has been put on olive stone samples (because they are widely produced and consumed, both at home and industrially) as well as on the olive tree pruning and dry depleted olive pomace (orujillo). In this sense, the physicochemical characterization of more than 300 (national and international) samples have been evaluated. Using these data, variability studies about energetic features have been developed considering the climate influence as well as the point of origin, such as the olive mills and those provided by the distribution companies, respectively. Secondly, based on results obtained and after a thorough statistical analysis, pioneer quality systems have been established and advanced equations developed in order to predict calorific value from other parameters. Finally, a new analytical procedure has been developed and validated in order to determine impurities in olive stone samples at laboratory.

It should be pointed out that the data gathered in this thesis have been used by the Spanish association for standardization and certification (AENOR) to publish its official standard specifications about olive stone as solid biofuel UNE 164003:2014. Moreover, it is the first time a standard about solid biofuels has been established entirely in Spain by its national subcommittee.

It is worth mentioning that nowadays, quality parameters of solid biofuels are being determined according to the official methods established by the European Committee for Standardization (CEN). Nevertheless, the implementation in the bioenergetic industry is scarce because of the fact that these methods are expensive, tedious and time-consuming. Therefore, the scientific observation carried out by the research team responsible for this project has identified the need to develop fast, economical and accurate analytical tools to comply with the current standards, and enable comprehensive traceability of raw materials and processes in order to make better use of the resources.

In this context, the research has identified and evaluated the NIR spectroscopy (Near-Infrared) as an analytical technique for the development of quality control systems of products and processes in line with the new demands of sector and taking into account its high response speed, low cost per sample, no need of sample preparation, versatility of the analysis for many different products and parameters. As a result, an innovative methodology has been researched and implemented with the purpose to predict physicochemical parameters in olive stone, olive tree pruning and dry depleted olive-pomace samples, such as moisture, ash, and volatile fraction content, calorific value, ultimate analysis (carbon, hydrogen and nitrogen), chlorine and sulphur. Furthermore, chemometric models developed within the framework of this thesis present the statistical robustness required for the accurate determination of quality parameters in waste necessary by the business sector in the production of solid biofuels.

Scientific knowledge and the study of olive biofuels evaluated in this research, as well as the implementation of NIR spectroscopy in the related business sector, highlights the importance and the necessity of taking advantage of energy potential of this type of waste. This fact, along with the results obtained and implemented about the olive biofuel industry for quality assurance, is being particularly used by the bioenergy sector and the public institutions.

To conclude, the purpose of this thesis is to emphasize the need of utilizing the knowledge stemmed from the case-study research as a tool and key resource to propel a strategic industry, taking into account a reliable and sustainable energetic system and the

economic, social and environmental development, mainly in a Mediterranean area, like Andalusia.

**MOTIVACIÓN, HIPÓTESIS Y
OBJETIVOS**

El desarrollo de la sociedad viene acompañado de un gran consumo de energía, tanto térmica, eléctrica como mecánica (transporte). Para satisfacer la creciente necesidad energética, el ser humano ha recurrido al uso de fuentes de energía fósiles como son el carbón, el petróleo o el gas natural, lo cual ha hecho que países que carecen de estos combustibles, como es el caso de España, dependan en más de un 75% de un suministro exterior de energía.

Esta situación hace que el bienestar social, el crecimiento económico y la competitividad empresarial de las regiones se vean en peligro por la elevada vulnerabilidad del modelo actual ante futuros problemas de abastecimiento energético. Además, en los últimos años se ha introducido una nueva variable que está siendo sin duda la fuerza impulsora hacia un cambio de la percepción mundial de la cuestión energética: el cambio climático derivado de las emisiones de gases de efecto invernadero. Debido a la gravedad de estos problemas de índole mundial, se ha hecho necesario el desarrollo de medidas energéticas y medioambientales, por parte de todos los países, con el fin de reducir los efectos negativos derivados del uso de combustibles fósiles sobre el planeta.

Entre estas medidas se destaca la necesidad de utilización de fuentes de energía renovables como alternativa al uso de los combustibles fósiles como eje de un nuevo modelo que dé respuesta a las necesidades de abastecimiento de energía sin generar desequilibrios ambientales, económicos y sociales. Las fuentes de energías renovables se producen de forma continua, siendo inagotables a escala humana. Hoy en día, estas energías son una de las soluciones más eficientes y efectivas para la consecución de un desarrollo energético sostenible y de la prevención de la contaminación ambiental.

Entre las energías renovables, la biomasa juega un papel muy importante en el nuevo marco energético, ya que los residuos agrícolas se producen en cantidades relativamente grandes en todo el mundo, y su alto contenido energético es gestionable, fuera de las inconveniencias que presentan otras fuentes renovables, como el sol y/o el viento, sujetas a disponibilidades temporales para su aprovechamiento.

En este sentido, la política energética y de protección del clima en Europa se ha plasmado en tres objetivos estratégicos: seguridad en el suministro, eficiencia y compatibilidad ambiental, características intrínsecas en la propia definición de biomasa. En el nuevo modelo energético, la biomasa ocupa por derecho propio un puesto predominante. España, deficitaria en recursos energéticos fósiles, es muy rica en recursos biomásicos, más concretamente en los procedentes de actividades agrícolas, cuyo aprovechamiento óptimo permitiría dotar al país de una energía autóctona y segura que minimizaría el futuro impacto de inestabilidades del

mercado energético internacional. En este sentido, en los planes de fomento de energías renovables, tanto en el marco europeo, español y andaluz, se está trabajando en la búsqueda de la implementación de nuevos modelos energéticos donde se reconoce la importancia de la biomasa residual agrícola como fuente de energía renovable, por su carácter sostenible, distribuido y en armonía con el medio ambiente.

La subida de precios de los combustibles convencionales, las necesidades de autosuficiencia energética y los objetivos medioambientales de nuestra sociedad han impulsado el desarrollo de nuevos proyectos tanto de generación eléctrica como de producción de energía térmica. Este contexto, unido al desarrollo tecnológico de la biomasa, presenta unas expectativas de crecimiento importantes para el sector en regiones como Andalucía. Debido a que la reorientación estructural del sistema energético requiere de una reposición en materia de mejora del uso de las fuentes de energía locales, se hace necesario el análisis de las materias primas propias de cada región, ya que pueden convertirse en la fuente de energía principal de la zona donde esta biomasa residual se genera. En las zonas mediterráneas del suroeste europeo, las actividades agrícolas producen grandes cantidades de biomasa residual. Este es el caso de los residuos provenientes de la industria del olivar, que han sido tradicionalmente usados para calefacción doméstica (ineficiente) en las zonas rurales. Es por tanto lógico pensar que los residuos procedentes de industrias olivícolas y del mantenimiento de los cultivos del olivar, pueden convertirse en una importante fuente de energía en estas zonas donde el aprovechamiento de esta biomasa incrementaría la autonomía, la diversificación energética y el desarrollo económico local y equilibrado.

A pesar del gran potencial comentado anteriormente, se ha observado un vacío bibliográfico importante respecto al aprovechamiento energético eficiente de estos biocombustibles, así como de cuáles son sus propiedades físico-químicas más relevantes, hecho que constituye el eje *motivador* principal de esta Tesis. Por ello, resulta necesaria la generación de conocimiento de rigor que permita optimizar la eficiencia de la producción y mejorar la calidad del producto final, ya que tan solo el establecimiento de estándares de calidad para los biocombustibles sólidos procedentes del olivar permitiría el uso de estos residuos en procesos de combustión eficientes. Mirar dentro de la biomasa, determinar sus propiedades físico-químicas y evaluar sus características energéticas, es *hipótesis* fundamental de este trabajo, con el propósito de contribuir, desde el plano científico, a una adecuada valorización y puesta en el mercado de estos biocombustibles.

La aplicación de normas estandarizadas sobre determinación de parámetros energéticos en los biocombustibles sólidos presenta ciertos inconvenientes relacionados principalmente con

largos tiempos de análisis y elevados costes asociados a la determinación, impidiendo la realización exhaustiva de caracterizaciones a todas las muestras de biocombustibles empleados en las industrias afines (centrales térmicas, eléctricas, las propias almazaras o empresas de distribución), y por ende, la falta de calidad en los procesos y productos asociados. Para esta problemática tecnológica, la hipótesis que se plantea es motivada por la necesidad de la industria bioenergética de disponer de herramientas analíticas rápidas, económicas y precisas, que permitan cumplir con los niveles de control requeridos en la actualidad y posibiliten la trazabilidad integral de materias primas y procesos en pos de un mejor aprovechamiento de los recursos. Se pretende proponer como solución la tecnología NIR, por sus mediciones rápidas, precisas y exactas.

Dada la falta de investigación y estandarización en residuos sólidos procedentes del olivar como fuente de energía térmica, el estudio descrito en este documento pretende alcanzar un conocimiento en profundidad de las propiedades físico-químicas de estos residuos que ayude en el aprovechamiento energético de los mismos como combustibles renovables. Por tanto, el propósito principal de esta Tesis Doctoral es la investigación y desarrollo de nuevas metodologías analíticas para la caracterización de biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar.

Para alcanzarlo, se han definido los siguientes hitos, cuyo alcance es descrito en los distintos artículos publicados en revistas internacionales del sector pertenecientes al Journal Citation Report (JCR), autoridad internacional reconocida para la evaluación de trabajos de investigación:

- 1) Objetivos desarrollados en el artículo titulado “*Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value*”:
 - a) Determinar y evaluar la variabilidad de las propiedades energéticas del hueso de aceituna.
 - b) Estudiar si existen diferencias significativas en cuanto a lo que variabilidad geográfica o climatológica se refiere, así como de la industria que procede (almazaras y empresas de tratamiento y limpieza de hueso).
 - c) Obtener a partir de este conocimiento, una ecuación que relacione el análisis elemental con el poder calorífico de esta biomasa.

- 2) Objetivo desarrollado en el artículo titulado *“Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study”*:
 - a) Proponer unos principios claros y concisos para el aseguramiento de la calidad del hueso de aceituna basados en sus parámetros de calidad.

- 3) Objetivo desarrollado en el artículo titulado *“Assessment of near infrared spectroscopy for energetic characterization of olive byproducts”*:
 - a) Obtener ecuaciones quimiométricas de predicción, implementables con la espectroscopia NIR, que determinen parámetros como humedad, cenizas, volátiles, poder calorífico y análisis elemental en muestras de hueso de aceituna, poda del olivar y orujillo.

- 4) Objetivo desarrollado en el artículo titulado *“Corrosive Properties Prediction from Olive Byproducts Solid Biofuel by Near Infrared Spectroscopy”*:
 - a) Obtener ecuaciones quimiométricas de predicción, implementables con la espectroscopia NIR, que determinen parámetros relacionados con los fenómenos de corrosión en procesos de combustión tales como cloro, azufre y potasio en muestras de hueso de aceituna, poda del olivar y orujillo.

- 5) Objetivos desarrollados en el artículo titulado *“New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid biofuel”*:
 - a) Diseñar un nuevo método analítico que separe la pulpa contenida en una muestra de hueso de aceituna a escala de laboratorio.
 - b) Realizar un estudio de viabilidad sobre la posibilidad de cuantificar las impurezas de una muestra de hueso de aceituna mediante la Tecnología NIR.

**PRÓLOGO A LA
INTRODUCCIÓN**

El trabajo de investigación que se expone en esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en el área de I+D biomasa del Centro Tecnológico Avanzado de Energías Renovables (CTAER). Este centro tecnológico, y su área de biomasa en particular, se posiciona en un punto geocéntrico intermedio entre la actividad empresarial y la investigación básica y aplicada en el sector de los biocombustibles. Tanto desde su posición observadora, y clave en la vigilancia tecnológica del sector, como desde la propia generadora de conocimiento científico de rigor, la documentación publicada por la entidad repercute notablemente en las estrategias empresariales, así como en las planificaciones políticas energéticas. Es por ello, que en este contexto, se ha decidido extender esta introducción con el propósito de cubrir el mayor conocimiento posible en lo que a biocombustibles sólidos en general, y del olivar, en particular, se refiere.

Aunque muchas de las introducciones de las tesis doctorales elaboradas a partir de compendio de publicaciones suelen ser mucho más reducidas, en este caso se ha decidido abordar todos los temas relacionados con el campo a tratar, para justificar correctamente las hipótesis que se cuestionan y abordando intensamente la importancia que la caracterización y estandarización de los biocombustibles sólidos derivados del olivar puede ejercer en este sector. Por ello, se ha intentado ser lo más exhaustivo posible con los datos proporcionados, actualizando los mismos a lo largo de su redacción, ya que el sector ha evolucionado ampliamente durante el desarrollo de la Tesis Doctoral. El lenguaje utilizado se ha pretendido que sea fácilmente entendible para la mayor parte del público, sin por ello renunciar al rigor científico y técnico de la información. Con este fin, se ha buscado que exista un buen nexo de unión entre las distintas secciones, justificando la necesidad de escribir sobre cada una de las temáticas que se han desarrollado, siempre comenzando desde los puntos más generales y avanzando a temas más concretos, que den un punto de vista global del contexto en el que se fundamentan los trabajos desarrollados.

La introducción comienza desarrollando la situación energética actual y los problemas derivados de la misma. Estos radican en la importación de energía del exterior, originando problemas económicos, ambientales y sociales. En este panorama, se propone las energías renovables como solución al modelo energético actual. Para que este modelo energético cambie hacia un modelo sostenible, se hace necesaria una implicación política a todos los niveles, desde los líderes mundiales, pasando por las políticas comunitarias continentales hasta los niveles nacionales y regionales. Desde este contexto surgen una serie de planes estratégicos, europeos y nacionales, con el propósito de dirigir y guiar a la sociedad hacia este nuevo modelo. Así, se refleja un conjunto de intenciones políticas por dirigir un cambio energético hacia un modelo más sostenible. En estos nuevos modelos energéticos, la biomasa como energía renovable se consolida y emerge hacia nuevos horizontes socio-económicos y ambientales.

En contraposición, los objetivos propuestos por las políticas nacionales y regionales en materia energética con biomasa no han sido alcanzados, en muchos casos debido a la falta de infraestructuras técnicas y del vacío de conocimiento científico de los temas relacionados con esta energía renovable.

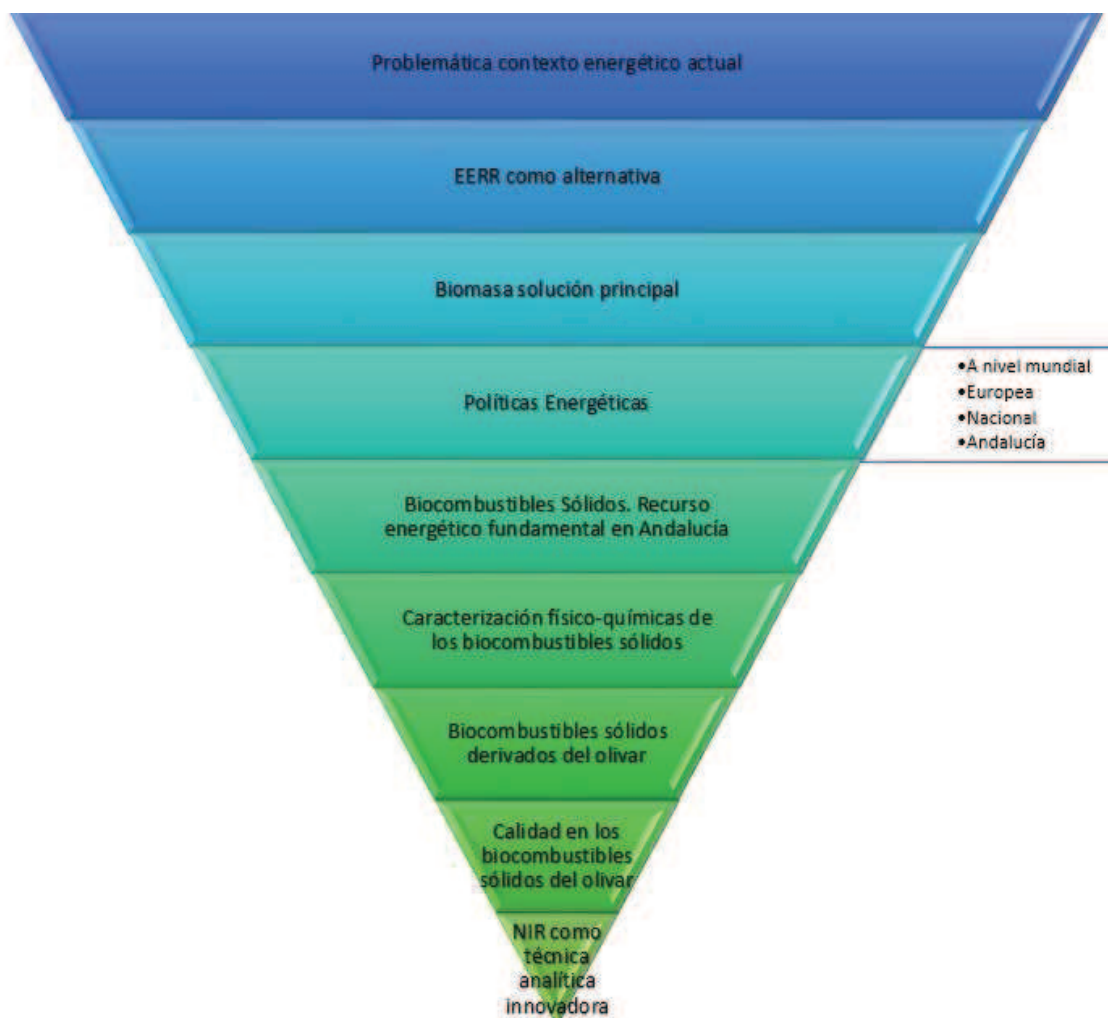
En este punto es importante conocer los procesos de conversión de la biomasa en biocombustibles y explicar el fundamento teórico y la determinación de los parámetros físico-químicos de calidad de los mismos.

El trabajo de investigación que aquí se desarrolla está centrado en los biocombustibles sólidos provenientes de la industria del olivar, por su potencial contribución al desarrollo económico diversificado y social de las zonas rurales donde se encuentra, y por la importante aportación potencial a alcanzar los objetivos propuestos en los planes energéticos nacionales. El uso de los biocombustibles estandarizados son protagonistas principales de la solución a la problemática expuesta y en este sentido, se desarrolla una sección sobre los biocombustibles generados por la industria del olivar. Conocer de dónde provienen, el potencial que presentan y la valorización energética que se le está dando en la actualidad, es fundamental para justificar este trabajo de investigación.

La descripción de las metodologías analíticas normalizadas para la determinación de los parámetros de calidad, es una parte fundamental de la base metodológica de este trabajo de investigación, por dos aspectos estratégicos; por constituir la base experimental sobre la que se han desarrollado los ensayos, e igualmente, servir como base sobre la que se fundamenta la motivación central de la Tesis Doctoral, al surgir una nueva posibilidad de medir dichos parámetros mediante la optimización de estas metodologías, más concretamente mediante técnicas espectroscópicas en el infrarrojo cercano (NIR).

La tecnología NIR se presenta como una solución analítica rápida y económica que optimiza y facilita la determinación exhaustiva de los parámetros de calidad del hueso de aceituna, orujillo y poda del olivar. Esta introducción finaliza con la explicación del fundamento de la espectroscopia NIR y de las herramientas quimiométricas utilizadas que han dado lugar a la elaboración de modelos de predicción robustos de las propiedades que se buscaban determinar y que, actualmente, ya están siendo aplicados a las empresas del sector.

ESQUEMA CONCEPTUAL DESARROLLADO EN LA INTRODUCCIÓN:



INTRODUCCIÓN

1 Situación energética actual.

1.1 Contexto general.

El desarrollo de la sociedad viene acompañado de un gran consumo de energía. Para satisfacer la creciente necesidad energética, el ser humano ha recurrido mayoritariamente al uso de fuentes de energía fósiles como son el carbón, el petróleo o el gas natural, lo cual ha hecho que países que carecen de estos combustibles, como es el caso de España, dependan en más de un 75% de un suministro exterior de energía (IDAE, 2010).

En este contexto, cabe destacar, que de manera general, el modelo energético actual viene caracterizado por los siguientes aspectos:

- La energía es esencial para el desarrollo social, económico y de la calidad de vida, habiendo actualmente una demanda excesiva de la misma. En consecuencia, el consumo energético en los países desarrollados crece al ritmo del 1% cada año (International Energy Agency (IEA), 2014a). Con este incremento anual, se prevé que las reservas de gas y petróleo pueden cubrir el consumo durante 40 años más en el caso del petróleo y en 60 años en el caso del gas natural (World Energy Council, 2013). El crecimiento de la demanda energética se ve sobrepasado por el crecimiento demográfico y el aumento de los niveles de vida, así como el acceso del total de la población mundial a servicios energéticos modernos. La demanda de energía primaria crecerá un 1,6% anual hasta 2030, lo que supone un aumento del 45% respecto las cifras actuales. Como puede verse en la Figura 1, el consumo energético mundial casi se ha duplicado por dos en menos de 40 años y la distribución de la energía por fuentes no ha variado sustancialmente. En la Figura 2, se puede observar que el consumo de energía está concentrado en aquellos países más industrializados, EE.UU., la Unión Europea y China, que no son países con reservas de combustibles fósiles. Así mismo, como puede verse en la Figura 3, las reservas de petróleo mundiales se encuentran concentradas en Oriente Medio y aquellas que se hallan en Europa, Norteamérica o Asia, se encuentran en Canadá y Rusia, países que no son los mayores consumidores de combustibles fósiles, lo que da lugar a problemas de dependencia energética.

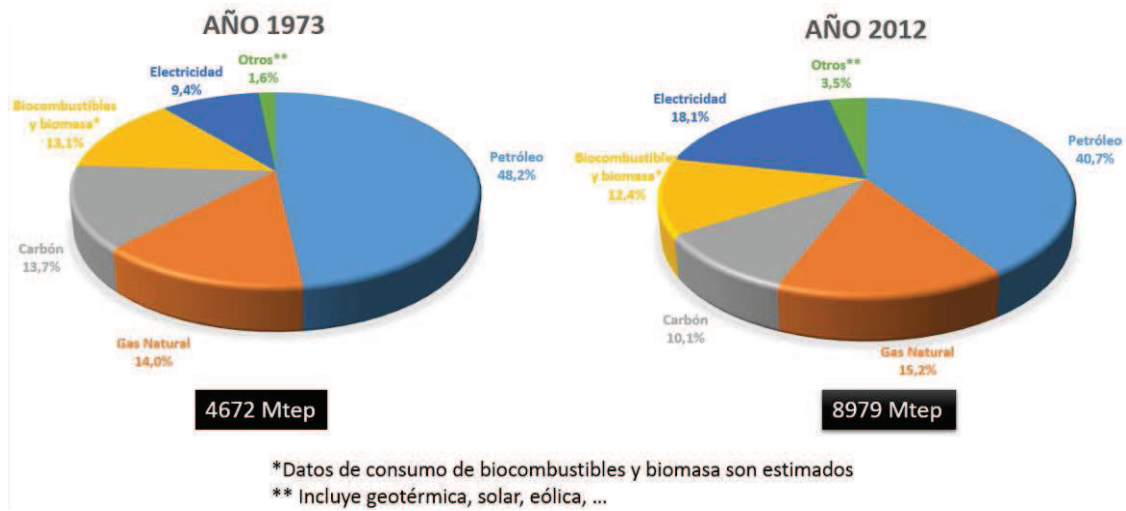


Figura 1. Comparación del consumo energético mundial en 1973 (4.672 Mtep) y en 2012 (8.979 Mtep) (International Energy Agency (IEA), 2014b).

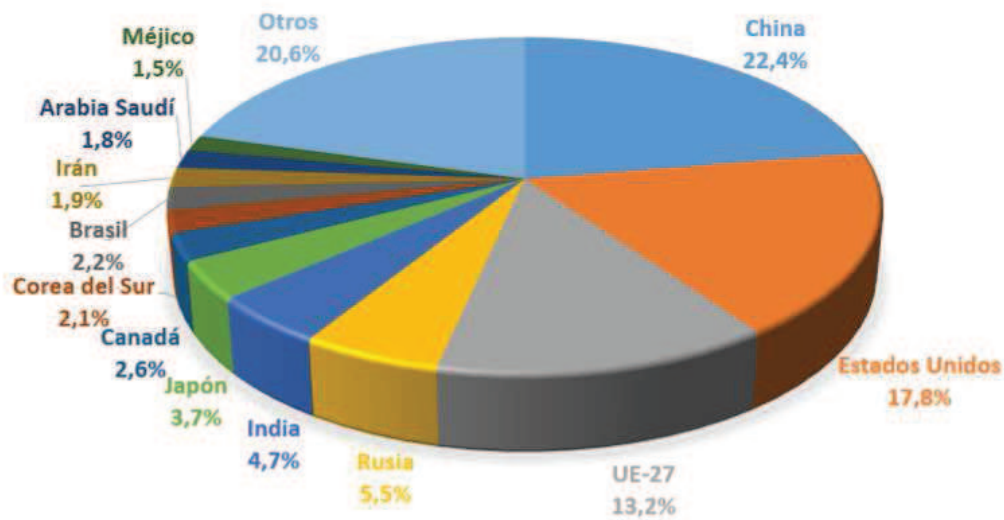


Figura 2. Distribución por países del consumo mundial de energía en 2013 (BP, 2014).



Figura 3. Distribución de reservas mundiales probadas de petróleo en 2013. Datos en miles de millones de barriles (BP, 2015).

- La incertidumbre política respecto a la disponibilidad de recursos energéticos fósiles; así como los costes de producción y precios, resultan aspectos negativos del actual sistema energético. Los métodos actuales de producción y las prácticas en el consumo de energía tienen impactos en el medio ambiente y en la salud; además de los concernientes al suministro de combustibles fósiles; ya que, en muchos casos, están ligados a situaciones políticas y económicas inestables de los países productores (Holdren JP & Smith KR, 2000; International Energy Agency (IEA), 2014a). Esta problemática se acrecienta con la dependencia energética externa que los grandes países consumidores de energía (EE.UU., UE-27, Japón y China) tienen respecto a los países productores de la misma, como se ha visto en la figura anterior. La situación de dependencia energética en países importadores de combustibles fósiles, como es el ejemplo de España, puede verse en la Figura 4, donde se observa como la importación de combustibles fósiles en el país supone un coste de más de 45.000 millones de euros que corresponde a más del 14% del presupuesto general del estado español del año 2013 (319.460 millones de euros).

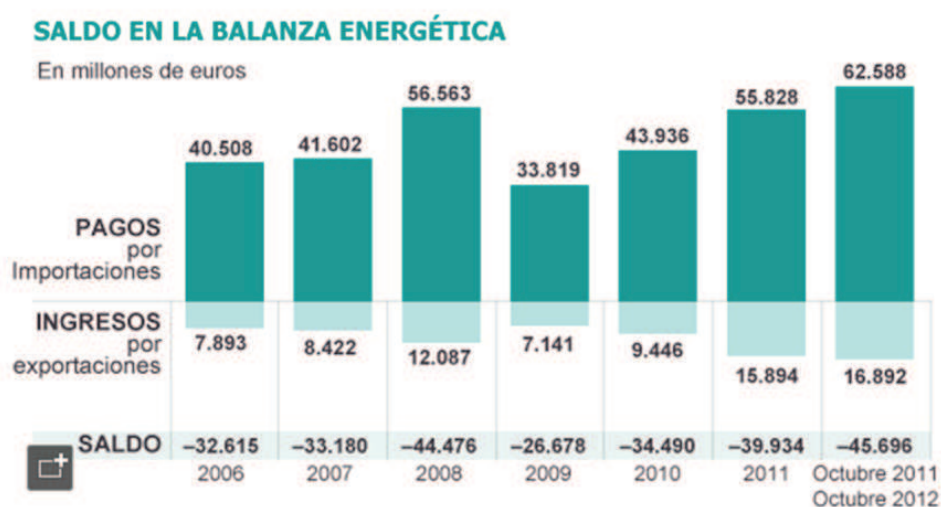


Figura 4. Balance económico entre importaciones y exportaciones energéticas en España desde 2006 a 2012 (CORES, 2012).

- El cambio climático representa una de las principales consecuencias negativas del actual modelo energético. Las emisiones de CO₂ de origen energético aumentarán un 45% hasta 2030, de las cuales, un 75% procederán de China, India y Oriente Medio (Ministerio de Industria, Energía y Turismo, 2011).

Desde el punto de vista del cambio climático y como consecuencia del creciente consumo energético, millones de toneladas métricas de gases invernadero, tales como el dióxido de carbono, metano u óxidos de nitrógeno entre otros, son liberados a la atmósfera, de los cuales, un importante porcentaje provienen del uso de combustibles fósiles como fuente de energía primaria (IPCC, 2014). Estos gases de efecto invernadero son precursores del calentamiento global, la contaminación del aire, la lluvia ácida, el aumento del nivel del mar, el descenso de la capa de ozono, las emisiones de radioactividad y la destrucción de áreas forestales (Omer, 2008) que afectan negativamente a la meteorología y a los cultivos, incrementando la proliferación de enfermedades en la población (Spalding-Fecher *et al.*, 2005).

Actualmente, y teniendo como referencia el primer periodo de industrialización hacia 1750, se ha producido un incremento en la atmósfera en estos gases de aproximadamente un 30% (Rentizelas *et al.*, 2006). La principal razón de este aumento desproporcionado ha sido el progresivo incremento de la utilización de combustibles de origen fósil como recurso energético, tales como petróleo, carbón y gas (Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, 2009), ligado a la exponencial demanda de energía de la sociedad y la falta de otro tipo de fuentes energéticas alternativas. Aun así, ha sido desde la década de los 80 cuando el riesgo y la realidad del deterioro medioambiental han sido más evidentes debido al impacto de las actividades humanas, que han crecido con el aumento demográfico mundial y el de la actividad industrial.

Esta tendencia en el consumo de energía puede ser observada en la Figura 5, la cual muestra el progresivo aumento de emisiones de CO₂ provocado por el uso de combustibles fósiles que provoca las principales reacciones del efecto invernadero.

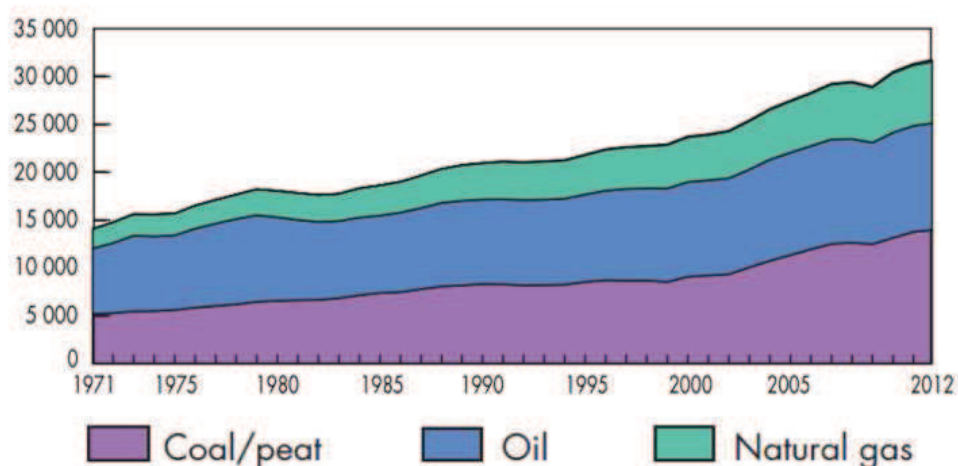


Figura 5. Emisiones mundiales de CO₂ según combustible desde 1971 a 2012 (Mt de CO₂) (International Energy Agency (IEA), 2014b).

En este sentido, los dos sectores que producen casi dos tercios de las emisiones globales de CO₂ son el de la generación de electricidad y calor, con un 41%, y el del transporte, con un 22%, como puede observarse en la Figura 6.

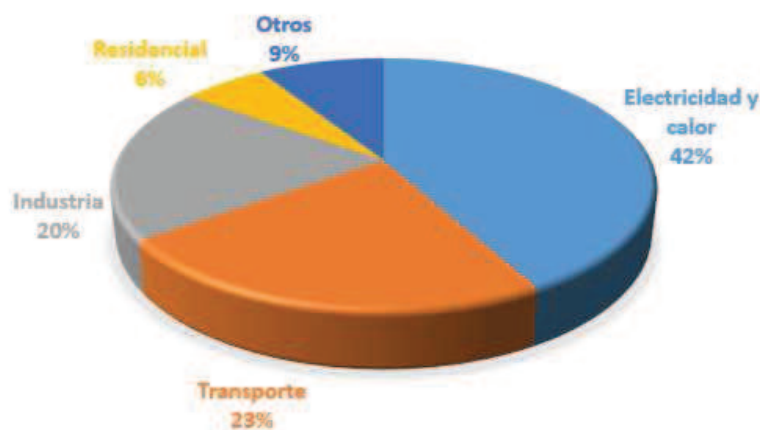


Figura 6. Emisiones mundiales de CO₂ por sector en 2012 (International Energy Agency (IEA), 2014c).

Según las predicciones para el año 2015, las emisiones de CO₂ serán un 54% mayor a las de 1990, acelerando el actual proceso de calentamiento global. De hecho, el incremento observado de 0,7°C de la temperatura media en la Tierra se atribuye al efecto invernadero, y se estima que esta temperatura será de entre 4 y 6°C más en 2050 (International Energy Agency (IEA), 2014b).

Las soluciones para controlar las emisiones atmosféricas de gases de efecto invernadero, entre otros, requiere acciones a largo plazo que conduzcan hacia una sociedad caracterizada por mantener su crecimiento en base al modelo de desarrollo sostenible. Tales acciones deberían ser orientadas para mejorar la producción, transmisión, distribución y consumo de la energía (Ministerio de Medio Ambiente, 2007).

Hoy en día, la mayoría de la energía es producida y consumida con un modelo que podría no ser estable a largo plazo si no se encuentran soluciones más eficientes y menos contaminantes, basándose en el desarrollo tecnológico y científico, así como en el uso de energías renovables (Ruiz, 2013). El agotamiento de las reservas de los combustibles fósiles se estima que puede ocurrir en 50 o 60 años (Santamarta, 2004; Hannah, 2011) y en consecuencia, se producirá un incremento alto en el precio de ellos en los próximos años, afectando al desarrollo sostenible global del ser humano.

Consecuentemente, los nuevos modelos energéticos tienen que ser renovables y sostenibles, económicamente eficientes, prácticos y seguros (Chum & Overend, 2001; Ruiz, 2013). Por lo tanto, los planes energéticos actuales hacen frente al cambio histórico marcado por la necesidad de garantizar un suministro de energía seguro, que cumpla las necesidades con altos niveles de calidad y sin desequilibrios medioambientales.

El papel que las energías renovables pueden jugar en el reforzamiento de la seguridad de abastecimiento energético, la estabilidad económica y en la disminución de la emisión de gases de efecto invernadero anteriormente expuestos, ha sido objeto de un intenso debate en la Unión Europea (Comisión Europea, 2001, 2011), y en general, en el mundo desarrollado, ya que constituyen una fuente natural de recursos energéticos alternativos a los combustibles de origen fósil.

1.2 Energías renovables y biomasa en el contexto energético actual.

Se denomina energía renovable a la energía que se obtiene de fuentes naturales potencialmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Las fuentes de energía renovable incluyen eólica, solar, hidroeléctrica y energía mareomotriz, así como la energía geotérmica o la biomasa. (IDAE, 2004).

Las energías renovables han sido importantes para la humanidad desde el principio de la civilización. A lo largo de la historia, y hasta el siglo XIX, han cubierto las necesidades energéticas de la sociedad (Sattar, 1996). Sin embargo, debido al uso masivo del carbón y del petróleo y el posterior uso del gas natural en los últimos años, las energías renovables han sido reemplazadas como fuente de energía primaria por la mayoría de los combustibles fósiles (Santamarta, 2004).

El creciente consumo de los combustibles fósiles y las problemáticas medioambientales y socioeconómicas derivadas de su utilización como fuente de energía, han inducido de nuevo en un interés generalizado en las energías renovables como respuesta al cambio climático y a la dependencia energética externa producida por los combustibles fósiles. Hoy en día, los recursos energéticos renovables son unas de las soluciones más eficientes y efectivas para el desarrollo de sistemas energéticos sostenibles y la prevención de la contaminación medioambiental. En la Tabla 1 se muestran las principales ventajas y desventajas del uso de energías renovables frente al uso de combustibles fósiles como fuentes de energía.

Tabla 1. Comparación del uso de las energías renovables como fuente de energía respecto a los combustibles fósiles (Fuente: Elaboración propia).

	VENTAJAS	INCOVENIENTES
ENERGÍAS RENOVABLES	<ul style="list-style-type: none"> • Emisiones de CO₂ neutras y mitigación de emisiones de otros gases contaminantes a la atmósfera. • Son inagotables. • Evitan la dependencia exterior. • Crean más puestos de trabajo que las convencionales. • No suponen un riesgo para la salud y sus residuos son fácilmente tratados. 	<ul style="list-style-type: none"> • No siempre es fácil garantizar el suministro y tienen que ser combinados con otras fuentes energéticas para obtener el mismo rendimiento. • Muchas de ellas necesitan instalaciones y terrenos de gran capacidad para su producción y/o almacenamiento. • Rentabilidad razonable ajustada.
ENERGÍAS FÓSILES	<ul style="list-style-type: none"> • Las tecnologías para su extracción se encuentran muy avanzadas. • Producen energía de forma regular con buen rendimiento. • Redes de distribución 	<ul style="list-style-type: none"> • Su combustión produce la emisión de gases de efecto invernadero y contribuyen a la generación de otros efectos como la lluvia ácida y la alteración de los ecosistemas. • Agotamiento de las reservas a corto o medio plazo. • Su extracción y manipulación es peligrosa. • Generan residuos con difícil tratamiento en algunos casos.

Consecuentemente, las políticas mundiales sobre planificación energética contemplan a las energías renovables como la alternativa para cubrir parte de la demanda de combustibles fósiles y por tanto, permitir la reducción mundial de emisiones de gases de efecto invernadero y disminuir la dependencia de la importación energética de muchos países. Además, el impulso de la industria de las renovables fomentará la innovación tecnológica y el empleo.

Entre las energías renovables, la biomasa puede jugar un papel importante al ser considerada como un modo renovable y medioambientalmente seguro de proporcionar energía eléctrica, térmica y mecánica (Vassilev *et al.*, 2013; Nomiya *et al.*, 2014). Si bien, la característica principal de la biomasa es el almacenamiento de energía, ya que permite gestionar la relación oferta-demanda de energía en función de las necesidades energéticas de la sociedad, característica deficiente en otro tipo de EERR.

A los beneficios de las energías renovables, citados anteriormente, como que son inagotables, no generan residuos de difícil tratamiento, son autóctonas, disminuyen la dependencia energética externa y reducen las emisiones de gases invernadero, la biomasa añade las siguientes ventajas específicas (BIOPLAT (Plataforma tecnológica española de la biomasa), 2012a):

- Favorece el mantenimiento y desarrollo de los sectores agrícola, forestal e industrial, contribuyendo a la creación de puestos de trabajo especialmente en el ámbito rural. Este efecto se incrementa si el desarrollo de la biomasa se realiza mediante la puesta en cultivo de tierras en desuso y del aprovechamiento de materias primas forestales.
- Generar beneficios añadidos en el caso de la valorización energética de residuos tales como la reducción del riesgo de incendios y el mantenimiento de masas forestales cuando se trata de residuos forestales, o la minimización de vertidos en el caso de los residuos agroindustriales.
- Constituir la alternativa más realista para la sustitución de combustibles de origen fósil en el sector del transporte a corto y medio plazo, mediante el empleo de biocarburantes, especialmente, el biodiesel y el bioetanol.

La optimización de los sistemas de aprovechamiento de los residuos, tanto agrarios, ganaderos, como forestales, así como la selección e implantación de cultivos energéticos, permitirán aumentar el potencial de producción de biomasa necesaria para hacer frente a la problemática del contexto energético (Rosillo-Calle & Woods, 2012). Aun así, la disponibilidad de la biomasa varía de región a región de acuerdo con el clima, el tipo de suelo, la geografía, la densidad de la población, las actividades productivas, etc. Por ello, los correspondientes aspectos de infraestructura, manejo y recolección del material deben adaptarse a las condiciones específicas del proceso en el que se deseen explotar. Estas características implican una valoración de la biomasa desde el punto de vista económico, social y medioambiental como viene descrito en la Tabla 2.

Tabla 2. Implicaciones económicas, medioambientales y sociales de la producción y uso de la biomasa (Fundación CONAMA, 2010).

	VENTAJAS	INCOVENIENTES
PERSPECTIVA ECONÓMICA	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora de la garantía de suministro al ser un combustible local. • Disminución de costes de suministro energético respecto a combustibles de importación. • Mayor estabilidad de precios. • Mejora de la rentabilidad de la industria que genera subproductos biomásicos, aumentando su competitividad. • Disminución del déficit exterior. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor coste de producción frente a la energía proveniente de los biocombustibles fósiles. • Necesidad de acondicionamiento o transformación para su utilización.
PERSPECTIVA SOCIAL	<ul style="list-style-type: none"> • Genera puestos de trabajo en el medio rural en mucha mayor medida que cualquier otro combustible alternativo. • Genera puestos de trabajo en actividades de mantenimiento de instalaciones en mucha mayor medida que los combustibles fósiles pero de forma competitiva por el menor coste de la biomasa. • Avanza hacia una economía libre en carbono sin afectar a la calidad de vida ya que es básicamente una energía renovable gestionable. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor homogeneidad de los combustibles derivados de biomasa en comparación con los combustibles fósiles. • Producción estacional.
ÓPTICA MEDIOAMBIENTAL	<ul style="list-style-type: none"> • Contribuye al mejor cumplimiento de los compromisos de España respecto la normativa europea. • Es una energía renovable totalmente compatible con la protección de nuestro entorno. • Reduce el volumen de material desechado en vertederos. • Facilita la gestión de los montes y la recogida de restos del cultivo agrícola. • Disminuye los riesgos de incendios, aumentando a la vez la biodiversidad. • Mejora el estado fitosanitario de los montes, reduciendo el riesgo de plagas. • Pone en valor amplias superficies agrícolas y forestales marginales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Materia prima de baja densidad energética ya que ocupa mucho volumen y por lo tanto, puede tener problemas de transporte y almacenamiento. • Falta de controles y certificación de los biocombustibles en muchos casos.

Se nombra a la biomasa como una fuente de energía renovable cuando es utilizada con un fin energético, ya sea la generación de electricidad, la producción de calor o bien la obtención de combustible líquido para el transporte (biocarburantes). Los avances tecnológicos han permitido el desarrollo de procesos eficientes y limpios para la conversión de la biomasa en energía; transformándola, en combustibles sólidos, líquidos o gaseosos. Así, aparte de la combustión directa, se pueden encontrar otros tipos de procesos de conversión tecnológica como son los termoquímicos, químicos y los bioquímicos (Van Loo S & Koppejan J, 2008).

Los desarrollos tecnológicos que repercuten en una mejora de la eficiencia y coste de las instalaciones de conversión energética, la aplicación de criterios medioambientales y socio-económicos en los usos de la biomasa, así como los incentivos a su producción son aspectos fundamentales para su impulso. Este desarrollo tecnológico ligado al avance de la biomasa como recurso energético de la sociedad beneficia directamente a aquellas industrias locales desde las cuales se proyecta su aprovechamiento, contribuyendo a la riqueza socioeconómica local y al avance sostenible de la población.

Respecto a las emisiones producidas en la conversión energética de la biomasa, se considera que la misma es una fuente renovable de energía porque su valor proviene del Sol. A través del proceso de fotosíntesis, la clorofila de las plantas captura su energía, y convierte el agua y el dióxido de carbono del aire en carbohidratos, para formar la materia prima orgánica (biomasa). Cuando esta biomasa (carbohidratos) se queman, regresan a su forma de dióxido de carbono y agua, liberando la energía que contienen. Este ciclo puede ser observado esquemáticamente en la Figura 7.

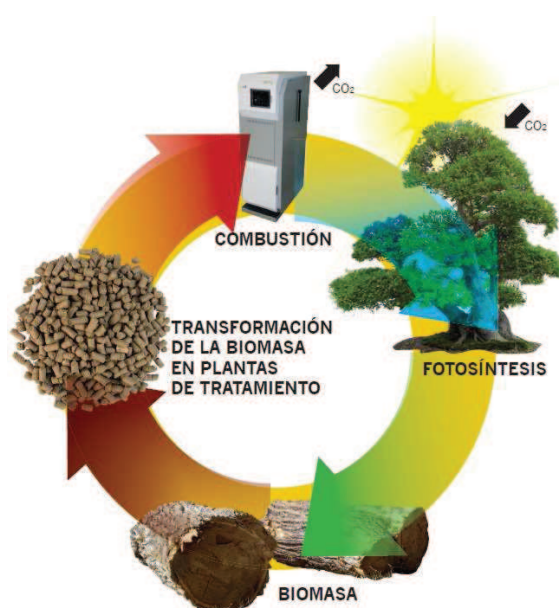


Figura 7. Esquema del ciclo de la biomasa con la recirculación del CO₂ en el ciclo (Energiza, 2012).

Cuando este ciclo se encuentra en equilibrio, hay un impacto nulo en la atmósfera. Esta es una distinción importante entre la biomasa y los combustibles fósiles, donde este equilibrio no es alcanzado a corto plazo (Cowie & Gardner, 2007; Suttles *et al.*, 2014).

Este ciclo sin embargo, nunca se encuentra en un equilibrio exacto. Si las plantas capturan el CO₂ de la atmósfera más rápido de lo que este es devuelto, el ciclo está llevando a cabo una absorción neta del carbono de la atmósfera y las existencias de carbono almacenado (principalmente en los bosques) están incrementadas. Por el contrario, si el carbono de la biomasa está siendo devuelto a la atmósfera más rápido de lo que es absorbido por las plantas, el ciclo está añadiendo carbono a la atmósfera con el consecuente impacto ambiental. Por tanto, solamente una gestión adecuada puede suministrar combustibles renovables indefinidamente de modo sostenible y equilibrado (Miner, 2010). A este hecho, hay que añadir que en el tratamiento y gestión de la biomasa, existen procesos industriales y de transporte, donde se utiliza muchas veces combustibles provenientes de fuentes no renovables, lo que altera este ciclo (Van Loo S & Koppejan J, 2008).

2 Biomasa. Definición y tipos de biomasa. Biocombustibles.

La biomasa constituye un sector clave para la Unión Europea, España y especialmente para Andalucía, a la hora de alcanzar sus objetivos en materia de energías renovables y sostenibilidad. Al igual que otras energías renovables, permite disminuir la dependencia energética externa, así como reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, favorece el mantenimiento y diversificación del sector forestal y agroindustrial, contribuyendo así al desarrollo de empleo, especialmente en el ámbito rural.

La biomasa es, desde el punto de vista energético, un combustible procedente de productos y residuos naturales (agrícolas o forestales). El Diccionario de la Real Academia Española lo define como “materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía” (Real Academia Española, 2001). Igualmente, la asociación española de normalización (AENOR) define la biomasa en su norma UNE-EN ISO 16559:2015 como “el material de origen biológico excluyendo el material embebido en formaciones geológicas y/o fosilizado” (AENOR, 2015).

2.1 Origen de la biomasa.

Los recursos biomásicos que pueden ser usados para la producción de energía cubren un amplio rango de materiales: los residuos de la industria forestal y la agricultura, los desechos urbanos y las plantaciones energéticas, entre otros, como puede verse en la Tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de tipos de biomasa por procedencia
(Asociación Nacional de empresas forestales (ASEMFO), 2013).

Tipo de Biomasa	Procedencia
Forestal	<ul style="list-style-type: none"> • Restos de aprovechamientos forestales. • Corte de pies maderables. • Otros productos: Cáscara de piñón, escudetes de piña, etc. • Cultivos energéticos leñosos: chopos, paulonias, etc.
Agrícola	<ul style="list-style-type: none"> • Residuos de cultivos herbáceos: paja, sarmientos, etc. • Residuos de cultivos leñosos: podas, etc. • Cultivos energéticos herbáceos: colza, remolacha, sorgo, etc.
Ganadera	<ul style="list-style-type: none"> • Purines y estiércoles. • Residuos de material específico de riesgo (MER).
Industrial	<ul style="list-style-type: none"> • Industria agroalimentaria: almazaras, harineras, frutos secos, etc. • Industria de la madera: cortezas, serrines, virutas, etc. • Industria del papel: pasta de papel. • Otras industrias: textil, construcción, etc.
Urbana	<ul style="list-style-type: none"> • Restos de jardinería. • Fracción orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (RSU). • Lodos de Depurados de Aguas Residuales (EDAR). • Aceites de origen vegetal usados.

Respecto a los *cultivos energéticos*; estos incluyen el cultivo de especies leñosas y herbáceas. Así el cultivo de especies leñosas en alta densidad y corta rotación, conocido por su notación SRC (Short Rotation Crops), consiste en plantar especies leñosas con el fin de producir biomasa aprovechable para producir energía. Existen muchos cultivos agrícolas herbáceos que pueden ser utilizados para la generación de energía: caña de azúcar, maíz, sorgo y trigo. Igualmente, se pueden usar plantas oleaginosas como palma de aceite, girasol o soja y algunas plantas acuáticas, como las algas, para producir combustibles líquidos como el etanol y el biodiesel. El principal limitante para este tipo de plantaciones está en la escala, pues se requieren grandes extensiones de tierra para lograr una producción de energía rentable. Por esta razón, son factibles cuando se desarrollan con algún tipo de producción agrícola paralela, como por ejemplo, el maíz, la caña de azúcar y la palma de aceite (FOCER, 2002).

Por otro lado, los *residuos de procesos forestales* son una importante fuente de biomasa. Estos residuos se generan tanto en los tratamientos selvícolas (podas y aclareos) como en el proceso de extracción o aprovechamiento, y en las industrias forestales de primera transformación (aserradero). Se considera que, de cada árbol extraído para la producción maderera, solo se aprovecha comercialmente un porcentaje cercano al 20%. Se estima que un 40% es dejado en el campo, en las ramas y raíces, a pesar de que el potencial energético es mucho mayor, y otro 40% en el proceso de aserrío, en forma de astillas, corteza y aserrín. Muchos de los desechos de aserrío son aprovechados para generación de calor en sistemas de combustión directa o para la generación de vapor en algunas industrias (AVEBIOM, 2008).

La *agricultura* genera cantidades considerables de residuos: se estima que, en cuanto a aquellos generados en el campo, el porcentaje es más del 60%, y los procedentes de proceso, entre el 20% y el 40%. Aunque es necesario reciclar un porcentaje de la biomasa para proteger el suelo de la erosión y mantener el nivel de nutrientes orgánicos, una cantidad importante puede ser recolectada para la producción de energía. Son buenos ejemplos los residuos de cosecha de cereales (paja), girasol, cultivo de algodón y los restos de podas de frutales, siendo uno de los protagonistas el olivo. Por otro lado, las granjas producen un elevado volumen de “residuos húmedos”, en forma de estiércol de animales, que también pueden ser tratados para su conversión en biocombustibles (PROBIOGAS, 2009).

Por su parte, *la industria alimenticia* genera una gran cantidad de residuos y subproductos, que pueden ser usados como fuentes de energía, los provenientes de todo tipo de carnes (avícola, vacuna, porcina) y vegetales (cáscaras, pulpas, hueso) cuyo tratamiento como desechos representa un costo considerable para la industria. Estos residuos pueden ser sólidos y líquidos y son aptos para su valorización como biocombustibles.

Por último, en *los núcleos urbanos* se generan una gran cantidad de biomasa en muchas formas; como por ejemplo, residuos alimenticios, papel, cartón, madera y aguas residuales. En muchos casos, hay regiones que carecen de adecuados sistemas para su procesamiento, lo cual genera grandes problemas de contaminación de suelos y cuencas; sobre todo por la inadecuada disposición de la basura y por sistemas de recolección y tratamiento con costos elevados de operación. Por otro lado, la basura orgánica en descomposición produce compuestos volátiles (metano y dióxido de carbono, entre otros) que contribuyen a aumentar el efecto invernadero. Estos compuestos tienen un considerable valor energético que puede ser utilizado para la generación de energía (Fundación CONAMA, 2010).

La biomasa residual debe ser adaptada físicamente para su procesamiento eficiente. Dicha transformación, genera los denominados biocombustibles sólidos, materiales más homogéneos y manejables para su conversión energética.

2.2 Biocombustibles. Tecnologías de conversión.

El término biocombustible engloba genéricamente a todos aquellos combustibles producidos directa o indirectamente a partir de biomasa (AENOR, 2015). La biomasa sometida a procesos de transformación física, química o biológica genera el biocombustible. Dependiendo de su naturaleza, cabe distinguir entre biocombustibles sólidos, líquidos o gaseosos, los cuales tienen diversas aplicaciones energéticas. Así, los biocombustibles sólidos son aquellos utilizados en procesos de transformación termoquímica como combustión o gasificación para producir calor y electricidad. Ejemplos de estos biocombustibles serían los densificados, pellets o briquetas de biomasa secas, así como los huesos de frutos, entre otros (AENOR, 2014a). Los biocombustibles líquidos son aquellos combustibles derivados de biomasa, de aplicación en motores térmicos de combustión interna. Los biocombustibles líquidos más desarrollados hasta el momento son el biodiesel y el bioetanol, si bien también existen otros productos que aún no están tan desarrollados obtenidos a partir de biomasa, como los aceites vegetales, el biometiléter, el biometanol y su derivado el etil-tercbutil éter (ETBE), que también quedan englobados en el término de biocombustibles líquidos. Finalmente, los biocombustibles gaseosos comprenden el biogás y el biohidrógeno, aunque este último está todavía en fase de investigación en cuanto a su producción y aprovechamiento. Todos estos biocombustibles líquidos y gaseosos reciben genéricamente el nombre de biocarburantes por su aplicación principal en motores (AENOR, 2013).

Más allá de los pretratamientos a los que las diferentes biomasa pueden someterse para optimizar su manejo y logística, las principales tecnologías de obtención de energía a partir de biocombustibles se resumen en el siguiente gráfico:

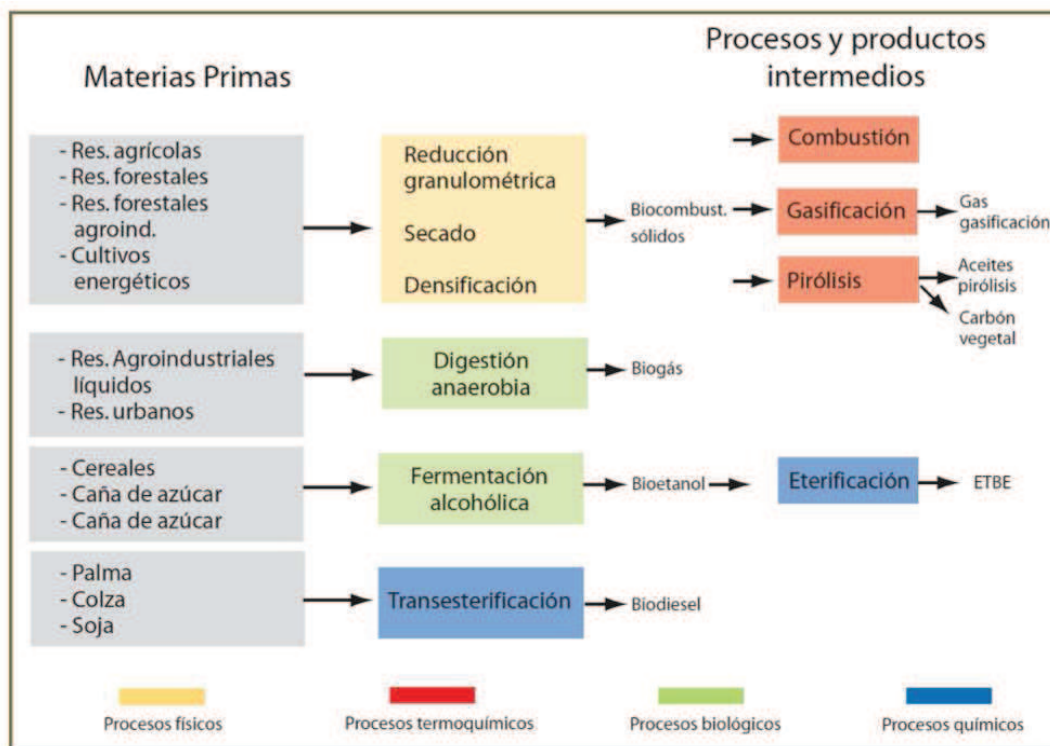


Figura 8. Procesos de transformación de la biomasa (Comisión Europea, 2005a).

Como puede verse en la Figura 8, existen seis tecnologías básicas para el procesamiento de la biomasa con fines energéticos; eléctricos, térmicos y mecánicos: combustión directa, gasificación, pirólisis, digestión anaerobia, fermentación de azúcares para obtención de alcoholes y extracción de grasas para generación de biodiesel. Los tres primeros, procesos de conversión termoquímica, implican una descomposición térmica de los componentes de la biomasa con oxidación de los mismos y liberación asociada de energía en forma de calor, en el caso de la combustión; o la obtención de biocombustibles intermedios, como ocurre con la gasificación o la pirólisis. Debido a la heterogeneidad de la biomasa como tal, la caracterización y determinación de las propiedades físicas, químicas y energéticas es imprescindible para seleccionar el proceso que mejor se adapte a cada biomasa concreta y obtener una previsión de su comportamiento ante las diferentes etapas que tienen lugar durante su aprovechamiento energético.

La *combustión* es el proceso más desarrollado y difundido comercialmente para el aprovechamiento energético de la biomasa y consiste en la oxidación completa, a una temperatura dada, por medio del oxígeno contenido en el aire, liberando agua, dióxido de carbono y calor (Van Loo S & Koppejan J, 2008). Como subproductos del proceso, se obtienen cenizas formadas por componentes no combustibles y por productos de la combustión incompleta o inquemados. Mediante la combustión se puede obtener calor para usos finales

domésticos o industriales (calefacción, secado, frío mediante absorción, agua caliente sanitaria, etc.), y/o generación de energía eléctrica mediante el calentamiento de un fluido de trabajo en una caldera, expandiendo el vapor generado en una turbina de vapor.

Por otro lado, si la biomasa es sometida a temperaturas entre los 800°C y 1500°C en ausencia de oxígeno, se originan productos gaseosos, con un bajo poder calorífico, los cuales constituyen una mezcla conocida como gas de síntesis, syngás o gas pobre, y está compuesta fundamentalmente por nitrógeno, monóxido de carbono, metano e hidrógeno en proporciones variables (IDAE, 2007a). Este proceso es conocido como *gasificación* y se utiliza con fines térmicos o eléctricos.

Por su parte, la *pirólisis* consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno. Según las condiciones de la pirólisis, se pueden obtener tres tipos de subproductos (Nogués, 2010):

- Gases compuestos por hidrógeno, óxidos de carbono e hidrocarburos en pirólisis rápidas a temperaturas entre 450 y 900°C.
- Líquidos hidrocarbonados en pirólisis lentas a temperaturas entre 400 y 600°C.
- Residuos sólidos carbonosos, como el carbón vegetal, con tiempos que puede llegar a durar días y temperaturas entre 300 y 500°C.

De otro modo, la *digestión anaerobia* es un proceso microbiológico en ausencia de oxígeno en el que se obtiene el llamado biogás. El biogás, con composición variable, está formado por metano y dióxido de carbono mayoritariamente, aunque también puede tener pequeñas proporciones de nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y sulfuro de hidrógeno (International Energy Agency (IEA), 2013). Asimismo, el biogás también es producido en los vertederos de residuos urbanos dada la concentración de materia orgánica en ausencia de oxígeno. Puede extraerse mediante perforaciones durante la desgasificación de los vertederos, evitando su emisión (IDAE, 2011a). Otras fuentes de obtención de biogás son los tratamientos de aguas residuales y las explotaciones ganaderas (PROBIOGAS, 2009).

Seguidamente, a través de las transformaciones químicas y biológicas de la biomasa puede obtenerse biocarburantes. Mediante procesos bioquímicos, uno de los biocombustibles obtenidos es el bioetanol. El proceso de obtención del mismo a partir de biomasa lignocelulósica requiere de una fase de pretratamiento e hidrólisis con el objetivo de transformar

los carbohidratos estructurales en azúcares simples que puedan ser fermentados por los microorganismos correspondientes. Estos azúcares, principalmente hexosas (glucosas) y pentosas (xilosas), existentes en la biomasa, son obtenidos mediante un proceso de hidrólisis y fermentación llevado a cabo por enzimas y hongos y/o bacterias, respectivamente. El resultado final es una disolución rica en bioetanol combustible (Pérez, 2008).

El biodiesel (metil ésteres de ácidos grasos) es el producto obtenido en el proceso químico de la transesterificación. En este proceso, un alcohol ligero, normalmente metanol, se combina con aceite vegetal, en presencia de catalizadores, para obtener el biocombustible y glicerina como subproducto (Sáez-Bastante *et al.*, 2014).

Por último, cabe destacar otros conceptos avanzados como el de biorrefinería, el cual se refiere a una instalación que facilita los procesos de conversión integral de la biomasa para generar combustibles, energía y productos químicos de valor agregado de la biomasa mediante la combinación de procesos termoquímicos y biológicos (BIOPLAT (Plataforma tecnológica española de la biomasa), 2014).

La posibilidad técnica de obtener energía a partir de esta fuente renovable, así como las ventajas medioambientales y socioeconómicas asociadas a la utilización de la misma, han llevado a los principales gobiernos mundiales al desarrollo de políticas concretas que regulen el aprovechamiento energético de la biomasa.

3 Políticas energéticas y situación actual.

La planificación política en materia energética determina el modelo de desarrollo de países y regiones. En los últimos 20 años, un considerable número de reuniones, decretos y planes energéticos han sido desarrollados y promulgados tanto a nivel mundial, europeo, nacional y regional con el fin de llegar a modelos energéticos más sostenibles y adecuados a la situación actual, que conduzcan a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, optando por la sustitución progresiva de combustibles de origen fósil por fuentes de energía renovable.

En la Figura 9 se presenta gráficamente las principales reuniones, protocolos y planes energéticos desarrollados en los últimos años con un resumen de los objetivos a alcanzar. En este sentido, es necesario conocer la situación actual del sector energético de la biomasa, a nivel global y regional, para analizar el nivel de consecución de los objetivos propuestos, determinar aquellos que han sido alcanzados e identificar los aspectos deficitarios donde se puede mejorar.

A continuación, en este capítulo se desarrollan las medidas tomadas a nivel internacional y nacional, así como la situación actual, en los mismos niveles, tanto de las energías renovables como de la biomasa, tema central de este trabajo de Tesis Doctoral.

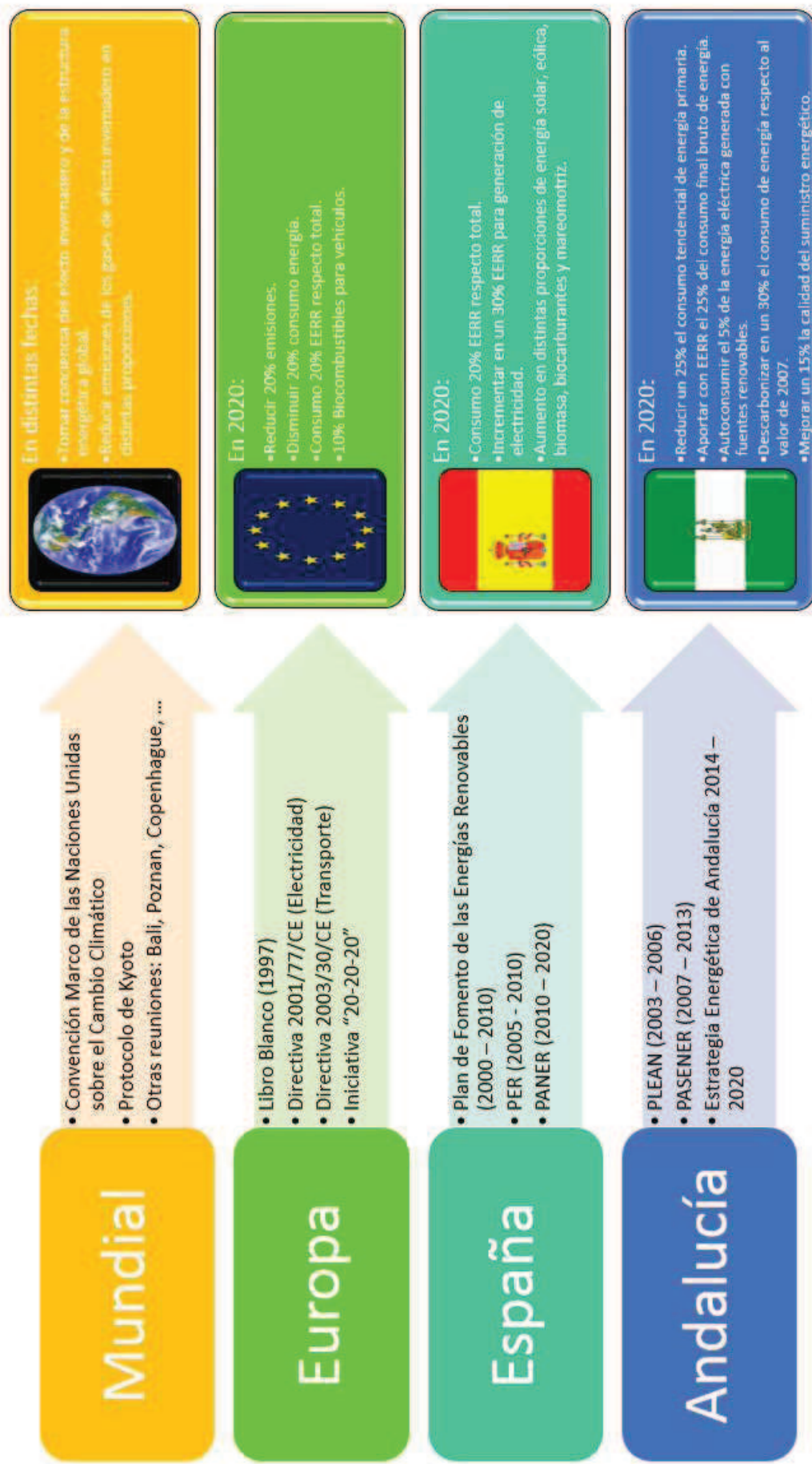


Figura 9. Planes energéticos y reuniones llevados a cabo en los últimos años a nivel mundial, europeo, nacional y regional con los principales objetivos a lograr (Fuente: Elaboración propia).

3.1 A nivel mundial.

Como se ha comentado anteriormente, la toma de conciencia del elevado consumo de energía fósil del mundo desarrollado y el efecto negativo que tiene en el medio ambiente, promovió hace unos años que los países implicados empezaran a trabajar en la búsqueda de soluciones a la problemática. El cambio climático es el impacto medioambiental que ha recibido la mayor atención desde que tuvo lugar la Conferencia de Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo en 1992 en Río de Janeiro en la que se acordó que este problema no puede ser tratado sin importantes cambios en el sector energético (Naciones Unidas, 1992). En este sentido, el desafío para el sector energético es doble (Spalding-Fecher *et al.*, 2005):

- Incrementar considerablemente el acceso a servicios energéticos modernos y económicos en países con ausencia de los mismos.
- Encontrar la combinación de fuentes energéticas, tecnológicas, políticas y cambios de hábitos de consumo que reduzcan el impacto medioambiental adverso.

Para la consecución a estos objetivos, un considerable número de medidas y trabajos en respuesta a la lucha necesaria contra el cambio climático han sido desarrollados e implementados.

El punto de partida lo constituyó la “Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático” que se celebró el 9 de mayo de 1992 en Nueva York, con los líderes políticos representantes de los países más industrializados del mundo. El objetivo principal de este encuentro fue lograr la estabilización de las emisiones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida concentraciones de los mismos peligrosas en el medio ambiente. Todo ello en un plazo de tiempo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten de manera natural al cambio climático, asegurando que la producción de alimentos no se vea amenazada, y permitiendo que el desarrollo económico prosiga de manera sostenible.

Para llevar a cabo este objetivo, en 1997, los gobiernos acordaron incorporar una adición a la Convención Marco, conocida con el nombre de “Protocolo de Kyoto”, que fue un punto crucial en el esfuerzo internacional para promover el uso de las energías renovables a nivel mundial con medidas enérgicas y jurídicamente vinculantes con el fin de llevar a cabo la reducción de las emisiones de seis gases responsables del calentamiento global: dióxido de carbono, metano, óxido de nitrógeno, hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y

el hexafluoruro de azufre (Naciones Unidas, 1998). Los esfuerzos ambientales para promover las energías renovables surgieron como resultado del Protocolo de Kyoto e incluyeron límites de emisiones legalmente vinculantes para 37 países industrializados y la Comunidad Europea, y por primera vez, especifica la promoción de las energías renovables como una clave estratégica para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (Flavin C. & Dunn S., 1998). Según el protocolo de Kyoto, los países industrializados (a excepción de Estados Unidos) se comprometieron a reducir en al menos un 5% las emisiones de gases de efecto invernadero hacia 2012 sobre la base de las emisiones que se registraban en 1990.

Desde la ratificación del Protocolo de Kyoto, se han celebrado una serie de reuniones con el objetivo de elaborar las líneas maestras para un nuevo acuerdo, que establecería los compromisos de reducciones de gases del efecto invernadero tras el año 2012, en el que acaban los compromisos del Protocolo de Kyoto. Las reuniones celebradas entre 2007 y 2009 en Bali, Poznan (Polonia) y Copenhague, donde la UE desempeñó un papel de liderazgo, concluyeron con un acuerdo final que incluía una horquilla de reducciones del 25 al 40% de las emisiones de gases de efecto invernadero para el año 2020. Hacia el final del primer período de los compromisos del Protocolo de Kyoto, en 2012, una nueva extensión para el período 2013-2020 ha sido negociada (Naciones Unidas, 2012) y ratificada, para cumplir las estrictas reducciones de las emisiones que el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) había indicado que eran claramente necesarias. A finales de 2015, en París se producirá la XXI Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático con el principal objetivo de llegar a un nuevo acuerdo internacional sobre el clima previsto para después de 2020.

Las previsiones establecidas por el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (Grupo intergubernamental de expertos creado en 1998 por la Organización Meteorológica Mundial, OMM, y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA) establecen que antes del año 2100 la cuota de participación de la biomasa en la producción mundial de energía debería estar entre el 25 y el 46% (IDAE, 2007b). La biomasa, es la fuente primaria de energía para cerca del 50% de la población mundial (Karekezi & Kithyoma, 2006) y la madera es la fuente renovable de energía mayoritaria en el mundo, representando una proporción significativa en el suministro energético en zonas rurales (Hashiramoto, 2007). Según datos del Fondo de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, FAO, algunos países subdesarrollados obtienen el 90% de su energía de la leña y otros biocombustibles. Esta fuente de energía supone un tercio del consumo energético en África, Asia y Latinoamérica, siendo la principal fuente de energía en los hogares de 2.000 millones de personas. El principal inconveniente es la falta de desarrollo tecnológico y la baja eficiencia energética en los procesos

de transformación, situándose fuera de una planificación sostenible de su aprovechamiento, lo que conlleva la deforestación de grandes áreas con el consiguiente impacto ambiental negativo.

Más del 10% de la superficie mundial se utiliza actualmente para cultivos y un 25% para pastos de ganadería y otras producciones animales, aunque cada vez más, los terrenos forestales se van convirtiendo en agrícolas.

Según datos actuales, en el año 2010, la contribución de la biomasa (incluyendo usos tradicionales no eficientes) a nivel mundial alcanzaba los 1.240 Mtep de energía primaria, lo que suponía un 10% del total mundial, prácticamente el mismo porcentaje que en el año 2006 donde la aportación de la biomasa fue de 1.186 Mtep. Se estima que el 87% de la biomasa utilizada proviene de leñas, carbón vegetal o restos forestales, el 9% de biomasa agrícola (residuos animales, vegetales y cultivos energéticos), y en el resto predomina el uso de residuos municipales (World Energy Council, 2013). No obstante, en general las estadísticas de biomasa son poco fiables en todo el mundo debido a la gran variedad de aplicaciones y a la amplia gama de tipos existentes (IDAE, 2012).

3.2 A nivel europeo.

Europa se encuentra en la mitad de una transición energética, desde los combustibles fósiles, y en algunos casos la energía nuclear, hacia las energías renovables. Los biocombustibles son la principal fuente de energía renovable representando un 70% del total de las energías renovables en Europa, en crecimiento constante (European Environment Agency (EEA), 2005).

Tomando como punto de partida las políticas energéticas intercontinentales, coordinadas a nivel mundial, el plan europeo respecto al cambio climático consiste en un conjunto de medidas adoptadas por sus miembros. Inicialmente, en 1997 se publicó el Libro Blanco sobre fuentes de energía renovables con el objetivo de doblar la producción de energía procedente de fuentes renovables y alcanzar el 12% en 2010. La creación de esta política en materia de fuentes de energía renovable se fundaba en la necesidad de abordar aspectos cruciales de sostenibilidad en los ámbitos del cambio climático y la contaminación de la atmósfera, la seguridad del abastecimiento energético y el desarrollo de la competitividad y la innovación industrial y tecnológica en Europa. El Libro Blanco anunciaba también una estrategia y un plan de acción en el ámbito de las fuentes de energía renovables, destacando la

necesidad de desarrollarlas todas, de crear unos marcos normativos estables y de mejorar la planificación y el acceso de las fuentes renovables a la red eléctrica.

Un elemento clave del plan de acción era la promulgación de una legislación europea que procurara un marco normativo estable y preparara el desarrollo de la energía renovable en cada Estado miembro. Las dos piezas claves de la legislación, Directivas 2001/77/CE (Parlamento Europeo y del Consejo, 2001) y 2003/30/CE (Parlamento Europeo y del Consejo, 2003), establecían unos objetivos indicativos para 2010 en todos los Estados miembros, y abogaban por unas medidas que impulsaran el crecimiento, el desarrollo y el acceso de las fuentes de energía renovable en el campo de la electricidad y el transporte. Dando continuidad a estas directivas, en 2005 se aprobó un Plan de acción sobre la biomasa (Comisión Europea, 2005b) que se centraba en la necesidad de desarrollar los recursos de la biomasa en los Estados miembros.

Se han venido elaborando regularmente evaluaciones e informes para medir el progreso de la UE hacia los objetivos de 2010 y, más en general, el desarrollo de las fuentes de energía renovable. Los informes realizados en 2007, así como el Programa de trabajo de la energía renovable, hacían hincapié en la lentitud de avance de los Estados miembros y en la improbabilidad de que la UE en su conjunto alcanzara sus objetivos para 2010. El Programa de trabajo sugería las razones que explicaban este hecho, entre ellas, la naturaleza meramente indicativa de los objetivos nacionales y la escasa certidumbre que el marco normativo proporciona a las inversiones. En este contexto, la Comisión propone un marco nuevo y más riguroso para impulsar el desarrollo de la energía renovable, así como unos objetivos vinculantes y más sólidos para 2020. Tras celebrar una amplia consulta pública en 2007 y obtener el visto bueno del Consejo Europeo y del Parlamento, la Comisión establece una nueva legislación que regula el ámbito de la energía renovable en su conjunto y marca nuevos objetivos para 2020 (Comisión Europea, 2008). De este modo, se cuenta con un marco legislativo estable para la próxima década que consta de un paquete de medidas que está centrado en la reducción de emisiones, el uso de energías renovables y la eficiencia energética.

El plan europeo incluye el llamado “objetivo 20-20-20” compuesto de 4 propuestas concretas:

- Reducir un 20% las emisiones de efecto invernadero para 2020.
- Incrementar la eficiencia energética para disminuir un 20% del consumo energético de la Unión Europea en 2020.

- Alcanzar un 20% de energías renovables en el consumo energético total de los países miembros para 2020.
- Lograr que el 10% de consumo total energético de vehículos provenga del uso de biocombustibles para 2020.

El objetivo 20-20-20 representa un enfoque integral de políticas energéticas que ayudan a combatir el cambio climático, incrementar el aseguramiento energético y fortalecer la competitividad de los países miembros de la Unión Europea.

Bajo este paraguas legislativo y con el objetivo de planificar, gestionar y llevar a cabo de manera eficiente las medidas adoptadas en materia energética, nacen una serie de organismos científico-tecnológicos, plataformas y planes especializados en distintos sectores de las energías renovables y la biomasa entre las que caben destacar la European Industrial Bioenergy Initiative -EIBI- (Iniciativa Europea Industrial en Bioenergía) como el Joint Programme of Research in Bioenergy (Programa Conjunto de Investigación en Bioenergía) de la European Energy Research Alliance -EERA- (Alianza Europea de Investigación en Energía), así como las plataformas tecnológicas europeas European Biofuels Technology Platform -EBTP- (Plataforma Tecnológica Europea de Biocombustibles) y la European Technology Platform on Renewable Heating and Cooling -RHC-Platform- (Plataforma Tecnológica Europea de Climatización Renovable). (BIOPLAT (Plataforma tecnológica española de la biomasa), 2012b). Paralelamente, a nivel nacional y regional, concretamente en Andalucía, se promueven y establecen las herramientas tecnológicas que sirven de apoyo a estas iniciativas europeas. De esta forma, nace el CTAER (Centro tecnológico Avanzado de Energías Renovables), cuyo objetivo es contribuir a un mayor aprovechamiento de las energías renovables mediante la investigación, el desarrollo tecnológico, la transferencia, la innovación, la difusión y la formación, tanto en proyectos propios como ajenos, propiciando la mejora de la competitividad de las empresas, y los beneficios sociales y ambientales que conlleva el uso de estas fuentes de energías.

Así, todos los estados miembros de la UE tienen planes para estimular en general el uso de las energías renovables y concretamente, estimular el desarrollo de la biomasa. Un requerimiento para el éxito del desarrollo es que los gobiernos presenten fuertes iniciativas, no solo para la producción de energía y el sector del transporte, sino para el sector de la calefacción.

El consumo de energías renovables se ha incrementado significativamente en los últimos años en Europa. Dentro de las mismas, la energía hidráulica se ha estancado aunque ha tenido un empujón en los últimos años. Por su parte, la energía solar, eólica y geotérmica muestran un crecimiento moderado con un aumento fuerte de la solar y la eólica en los años más recientes. Aun así, el porcentaje que representa la biomasa, más de un 65% del total del consumo de las energías renovables en 2013 en la Unión Europea, la convierte en la fuente renovable más importante en la región. Estos datos pueden observarse en la Tabla 4.

Tabla 4. Consumo interior bruto (en Mtep) de energías renovables entre los años 2001 y 2013 en UE-28 (Eurostat, 2015).

Año	Energías renovables	Biomasa	Solar	Geotérmica	Hidráulica	Eólica	Biomasa respecto renovables
2001	100,6	60,7	0,5	4,5	32,6	2,3	60,3%
2003	104,3	68,0	0,6	5,2	26,5	3,8	65,2%
2005	117,6	78,5	0,8	5,3	26,9	6,1	66,8%
2007	132,7	89,7	1,3	5,6	27,0	9,0	67,6%
2009	150,5	102,1	2,6	5,5	28,8	11,4	67,8%
2011	168,9	114,7	6,1	5,8	26,8	15,4	67,9%
2013	196,6	128,0	10,6	5,9	31,9	20,2	65,1%

A nivel europeo y en términos absolutos, el consumo energético final bruto descendió desde 1.187,2 Mtep en 2006, donde se registró un máximo anual en los últimos años, hasta 1.104,6 Mtep en 2013, mientras que el consumo de energías renovables aumentó desde 124,8 Mtep en 2006 hasta 196,6 Mtep en 2013 con un porcentaje medio de biomasa superior al 65% del total de las energías renovables (Eurostat, 2015).

Hacia 2020, fecha tope para cumplir las metas establecidas en el plan europeo energético, el consumo de biomasa deberá incrementarse significativamente en todos los sectores (calor, electricidad, biocarburantes). La mayor contribución se espera que provenga del desarrollo de los cultivos energéticos y el aprovechamiento de los residuos agrícolas y forestales. (European Technology Platform on Renewable Heating and Cooling (RHC), 2011).

Como puede observarse en la Tabla 5, España produjo 4,964 Mtep de energía primaria con biomasa en 2012 y se situó en séptimo lugar por detrás de Alemania, Francia, Suecia, Finlandia, Italia (que en 2012 asciende del séptimo al quinto puesto) y Polonia; y por delante de

Austria (país donde se ha consumido tradicionalmente grandes cantidades de biomasa). Los países europeos con menor producción fueron Malta, Chipre y Luxemburgo.

Tabla 5. Energía primaria producida con biomasa (Mtep) en los países de la Unión Europea en 2012 y 2013 (EurObserv'ER, 2014).

País	2012	2013*
Alemania	10,931	10,902
Francia	9,779	10,842
Suecia	9,563	9,211
Finlandia	7,937	8,117
Italia	7,249	7,452
Polonia	6,988	6,497
España	4,964	5,443
Austria	4,806	4,749
Rumanía	3,795	4,233
Portugal	2,342	2,347
República checa	2,153	2,293
Reino Unido	1,849	2,153
Letonia	1,870	1,750
Dinamarca	1,489	1,518
Hungría	1,385	1,454
Bélgica	1,413	1,408
Bulgaria	1,109	1,300
Holanda	1,112	1,118
Estonia	1,012	1,067
Lituania	0,992	1,041
Grecia	1,000	0,847
Eslovaquia	0,801	0,818
Croacia	0,694	0,700
Eslovenia	0,560	0,583
Irlanda	0,196	0,195
Luxemburgo	0,047	0,055
Chipre	0,005	0,005
Malta	0,001	0,001
Total Unión Europea	86,043	88,100
*Datos estimados según la referencia bibliográfica		

En algunos de los países miembros, el crecimiento del número de instalaciones de biomasa para usos finales térmicos ha sido muy significativo en los últimos años. Ejemplo de ello es Austria, donde se pasó de 28.000 instalaciones de potencia por debajo de 100 kW en 2004 a 47.000 en 2006 (IDAE, 2012). A nivel global, en la Figura 10 podemos ver una fotografía de la situación de la biomasa térmica y eléctrica en Europa y específicamente en cada país miembro. En este esquema, cabe destacar el alto potencial de generación de energía primaria a partir de biomasa que presenta España en relación con otros países de la Unión Europea.

Por su importancia cualitativa, merece la pena destacar que las aplicaciones para calefacción y agua caliente sanitaria abastecidas con pellets de madera, especialmente de pino, son una práctica habitual en muchos países de la UE donde en 2010 se consumieron 10 millones de toneladas de pellets. En el caso de España, el mercado de pellets está creciendo significativamente en los últimos años, si bien compite con otros biocombustibles sólidos autóctonos, como puede ser el hueso de aceituna.

Como conclusión, aunque hasta 2010 se han realizado avances significativos y la adopción del marco político de objetivos legalmente vinculantes ha propiciado un fuerte aumento de las energías renovables, los datos más recientes indican que la Unión Europea está bien encaminada para conseguir las metas de 2020. En 2010, el porcentaje correspondiente a las energías renovables en la UE era un 12,7 %, y la mayoría de los Estados miembros ya habían alcanzado el objetivo intermedio para 2011-2012 previsto en la Directiva. En cuanto a los criterios de sostenibilidad, se considera que los países están aplicando con demasiada lentitud el régimen para los biocombustibles. Por otro lado, hay motivos de preocupación de cara al futuro, ya que la transposición de la Directiva ha sido más lenta de lo deseado, debido también a la actual crisis económica que atraviesa Europa. La trayectoria indicativa para el cumplimiento de los objetivos finales tiene una pendiente cada vez más acusada y, por esa razón, la mayoría de los Estados miembros van a tener que hacer en realidad más esfuerzos en los próximos años. Las políticas actuales no van a ser suficientes para activar el necesario despliegue de las energías renovables en la mayoría de los países. Por consiguiente, van a tener que adoptar medidas suplementarias para mantener el rumbo hacia la realización de sus objetivos respecto a las energías renovables como pueden ser los siguientes:

- La adopción de medidas para reducir los retrasos y las cargas administrativas.
- El desarrollo de la red eléctrica y una mayor integración de las energías renovables en el mercado.

- El aumento de la estabilidad y la transparencia de los regímenes de ayudas, así como de su rentabilidad.

Una mayor concreción de los objetivos generales europeos deben ser planificados y ejecutados en cada uno de los estados miembros a través de políticas energéticas nacionales.

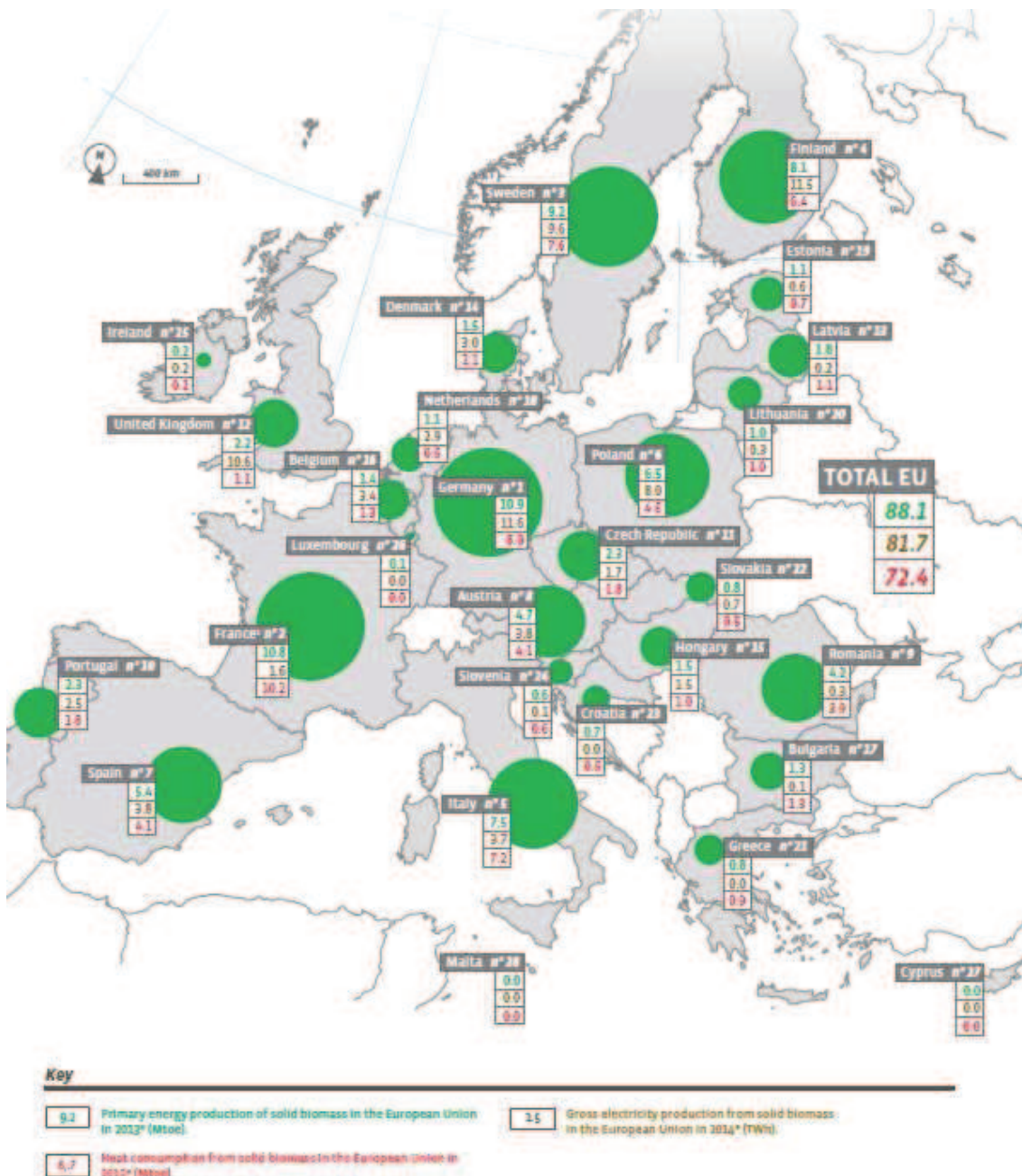


Figura 10. Producción primaria, generación eléctrica y calor consumido en la Unión Europea a partir de biomasa en 2013 (EurObserv'ER, 2014).

3.3 A nivel nacional.

En este sentido y como país miembro de la Unión Europea, España ha aceptado el reto de establecer un nuevo modelo energético y está trabajando en el desarrollo de herramientas legislativas, regulatorias y presupuestarias para promover el proceso de transformación que es crucial para el cumplimiento de los objetivos energéticos. Por este motivo, se creó el *Plan de Energías Renovables* (PER) 2005-2010 (IDAE, 2005), que ha sido continuado con el *Plan de Acción Nacional de Energías Renovables* (PANER) 2010-2020 (IDAE, 2010). Ambos planes han reemplazado al *Plan de Fomento de las Energías Renovables* (PFER) 2000-2010 (IDAE, 1999), periodo en el cual no se llegaron a alcanzar los objetivos propuestos. Actualmente, y tomando como referencia el PANER, se aspira a un nuevo modelo energético que promueva los cambios estructurales en el sistema y la consolidación de una cultura energética que impregne la idea de que la energía es un recurso valioso y escaso. De acuerdo al PANER, el incremento en el uso de las energías renovables en el panorama energético español, contribuirá a la mejora del suministro energético, reduciendo la dependencia energética, mejorando el balance comercial, reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero; y en general, se producirá un efecto positivo de creación de empleo, estimulación de la economía y reducción de los impactos medioambientales causados por la explotación del sistema energético (IDAE, 2005).

Se estima que el consumo energético final disminuirá en la década actual en España, reduciéndose de 96,4 Mtep en 2010 a 89,7 Mtep en 2020. A la misma vez, las energías renovables cubrirán el 20,8% del consumo energético, con una contribución del 11,3% al consumo energético en el sector transporte.

Si comparamos la situación nacional con el resto de Europa, España tradicionalmente ha sido uno de los países con mayor dependencia energética. La importación española de recursos energéticos en 2013 (70,5%) fue muy superior a la media europea (53,2%), y solo es superada por Portugal (73,5%), Italia (76,9%), Bélgica (77,5%), Irlanda (89,0%), Luxemburgo (96,9%), Chipre (96,4%) y Malta (100%) (Eurostat, 2015).

En la Figura 11 se puede observar la estructura por fuentes de consumo de energía primaria en el año 2013, donde el uso de los combustibles fósiles sigue siendo mayoritario.

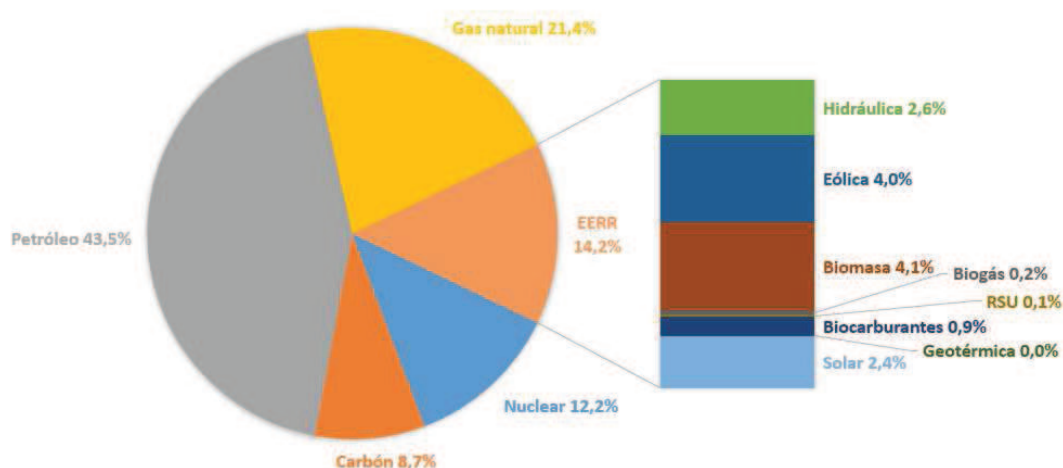


Figura 11. Consumo de energía primaria en 2013 en España (IDAE, 2015).

Las energías renovables en España se han ido haciendo un hueco entre el sistema energético, lo cual es una evidencia al observar el porcentaje de cobertura respecto al total de energía primaria suministrada. Este porcentaje de uso de energías renovables se ha visto incrementado desde 2005. En 2010, las energías renovables en España llegaban al 11,3% de suministro de energía primaria. La producción de electricidad a partir de fuentes renovables muestra una tendencia estable y ascendente desde el año 2005. En los últimos diez años, la electricidad a partir de fuentes renovables ha experimentado un crecimiento de más del 40%, llegando en 2009 a un 24,7% de producción bruta de electricidad en España (AVEBIOM, 2011).

Como ya se comentó anteriormente, el Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010 proveía que, en 2010, la biomasa contribuiría con un 57% del total de las energías renovables que a su vez, supondrían un total del 12,6% del consumo energético primario. El hecho es que la biomasa solo forma parte de unos 500 MW aproximadamente, comparados con los 1.317 MW esperados (APPA, 2009). La evolución de la potencia eléctrica instalada en España con energías renovables y biomasa puede ser observada en la Tabla 6.

Tabla 6. Evolución de la potencia eléctrica instalada en España con energías renovables y biomasa. Datos en MW (IDAE, 2010).

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Total EERR	26.464	28.441	32.085	36.606	39.423	42.015
Biomasa	354	388	396	374	492	533

A pesar de que España tiene el 23,10% de área agrícola y un potencial biomásico total de 17.286 ktep/año (IDAE, 2011b), el porcentaje de biomasa en el consumo energético final del país fue solo de 4.630 ktep (5,21%) en 2009, un valor por debajo de la media de la UE-27 (7,51%). Esta situación estuvo lejos de los 12.257 ktep de biomasa que se planteaban en el plan energético para 2010 (AEBIOM, 2011).

Respecto a la biomasa con uso térmico en España, la evolución se recoge en la Tabla 7, donde se aprecia que el crecimiento experimentado ha sido de un 6,22%, por debajo de las energías renovables que han crecido un 11,17%. De todos modos, en el caso de las aplicaciones térmicas, la biomasa es mayoritaria respecto el total de energías renovables.

Tabla 7. Evolución de energía consumida en aplicaciones térmicas con energías renovables y biomasa. Datos en ktep (IDAE, 2010).

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Total EERR	3.537	3.656	3.712	3.750	3.754	3.932
Biomasa	3.441	3.513	3.548	3.583	3.551	3.655

El consumo de biomasa en aplicaciones térmicas en el sector industrial desde el año 2000 ha llevado una tendencia alcista, pero en el año 2005 fue cuando se produjeron los mayores cambios debido a modificaciones de la industria papelera y agroalimentaria, proyectos de cogeneración en plantas a base de pellets y algunas medidas como incentivos y líneas de crédito a la biomasa con uso térmico. Estos cambios permitieron un incremento significativo del consumo de biomasa en el sector industrial que en el año 2008 llegó a los 1.478 ktep.

Respecto la evolución del consumo en el sector doméstico, desde 2003 a la actualidad, el mercado ha empezado a despegar con nuevas aplicaciones agrícolas, instalaciones en administraciones y servicios públicos y la modernización de instalaciones domésticas. El uso de la biomasa en el sector doméstico es la aplicación más competitiva para la disminución de gases de efecto invernadero y la obtención de una mayor eficiencia energética (90%), pero su desarrollo ha sido ralentizado por la falta de iniciativas para cubrir los inconvenientes iniciales de implementación relacionados con la alta inversión por los costes del equipo y la incertidumbre en el suministro y mantenimiento de las instalaciones (García, 2013).

Asimismo, respecto a normativa vigente, es importante señalar el Plan Nacional de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera 2013-2016. Este documento establece un marco de referencia para la mejora de la calidad del aire en España mediante la coordinación de unas

medidas concretas. Entre ellas destaca dos medidas relacionadas con el uso de biomasa. La primera es la vigilancia de la quema descontrolada en el campo de residuos susceptibles de su valorización energética como puede ser la poda del olivar y se establecen las medidas para su recolección y posterior transformación en biocombustibles sólidos. Otra medida importante es la inspección de las emisiones producidas por las calderas y estufas de biomasa, centrándose en el control y análisis de los biocombustibles utilizados según estándares oficiales ya existentes (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2013).

Por último, y refiriéndose al compromiso mundial de reducción de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, el uso de las energías renovables y la biomasa ha evitado una gran cantidad de emisiones procedentes del sector térmico como puede verse en la Tabla 8. En consecuencia, se estima que las instalaciones de energías renovables puestas en marcha en el periodo 2005-2010 supusieron evitar las emisiones del orden del 10% de las que se hubieran producido de no llevarse a cabo las mismas (IDAE, 2010).

Tabla 8. Emisiones de CO₂ evitadas entre 2005 y 2010 por el incremento de fuentes renovables en los mismos años en el área de la electricidad, el sector térmico y el transporte (IDAE, 2010).

	Emisiones de CO₂ evitadas (t CO₂/año)
Energías Renovables – Generación de electricidad	
EERR sustituyen a carbón	48.482.763
EERR sustituyen a petrolíferos	3.011.373
EERR sustituyen a CCGT	19.486.556
Energías Renovables – Calefacción / Refrigeración	
Solar	1.194.235
Biomasa	1.132.835
Biocarburantes – Transportes	
Biodiesel	9.113.640
Bioetanol	467.633
Total CO₂ evitado en el año 2010 (toneladas): 82.889.035	

En resumen, en base a los datos aportados, queda patente que es necesario seguir trabajando en el desarrollo de los biocombustibles sólidos en España que contribuyan a alcanzar

los objetivos propuestos en los planes energéticos nacionales y que se ajusten al gran potencial existente en el país.

3.4 A nivel regional.

Como se ha expuesto anteriormente, la actual reorientación estructural del sistema energético español requiere un reposicionamiento en vista al mejor uso posible de las fuentes energéticas del país y la definición global de un modelo para la producción y el uso de la energía. Dicho modelo debe estar completamente adaptado a las condiciones medioambientales, culturales y económicas de las diferentes regiones, donde las políticas energéticas están generalmente implementadas por planes de desarrollos regionales, tales como por ejemplo el *Plan Energético de Andalucía* (PLEAN) 2003-2006 (Junta de Andalucía, 2003), el cual ha sido continuado por el *Plan Andaluz de Sostenibilidad Energética* (PASENER) 2007-2013 (Junta de Andalucía, 2007) y proyectado en el marco de la actual Estrategia Energética de Andalucía 2014 – 2020, aprobado en noviembre de 2014 (Junta de Andalucía, 2014).

El PASENER, ha sido un plan marcado por una gran crisis económica a nivel regional, nacional e internacional, lo que ha repercutido en no conseguir algunos de los objetivos ambiciosos que se marcaron en el mismo. Aun así, muchos de los avances realizados son muy positivos, fijando la necesidad de seguir apostando por los mismos principios. En la Tabla 9, se pueden observar los objetivos y grado de consecución de los mismos de acuerdo con lo marcado en el PASENER.

Tabla 9. Objetivos y valores alcanzados de acuerdo a lo proyectado en el PASENER (Junta de Andalucía, 2014).

DEFINICIÓN OBJETIVO	OBJETIVO PARA 2013	VALOR EN 2012
1. Aporte de las fuentes de energía renovable a la estructura de energía primaria sin incluir usos no energéticos.	18,3%	19,3%
2. Potencia eléctrica instalada con tecnologías renovables frente a la potencia eléctrica total.	39,1%	38,0%
3. Producción bruta de energía eléctrica con fuentes renovables frente al consumo neto de energía eléctrica.	32,2%	33,9%
4. Ahorro de energía primaria con respecto al consumo de energía primaria en 2006.	8%	4,8%
5. Reducción de la intensidad energética primaria respecto a la 2006.	1%	3,1%
6. Consumo de biocarburantes respecto al consumo de gasolinas y gasóleos en transporte.	8,5%	10,1%
7. Índice de calidad de servicio (TIEPI) en el conjunto de Andalucía.	1,56 horas	1,38 horas
8. Residentes en núcleos de entre 10.000 y 20.000 habitantes con posibilidad de acceso a gas frente a la población residente en la totalidad de los núcleos.	80%	64,5%
9. Reducción de las emisiones de CO ₂ por unidad de generación eléctrica.	20%	15,3%
10. Emisiones evitadas de CO ₂ .	11 Mt	8,1 Mt
11. Aporte total de las fuentes de energía renovable frente al consumo de energía final.	27,7%	29,4%

Así, se pueden observar, que en lo referente a energías renovables, la región ha cumplido con prácticamente todos sus objetivos propuestos, aunque es necesarios seguir evolucionando en la transformación del sistema energético actual, así como optimizar otras características del mismo. En este sentido, la actual Estrategia Energética de Andalucía 2014 – 2020 es un plan energético basado en los compromisos del Protocolo de Kyoto. Este plan incorpora cambios en las políticas energéticas y vaticina un nuevo modelo energético para consolidar una cultura que considere la energía como un recurso escaso y valioso. En la Tabla 10, se pueden encontrar los principios y objetivos a cumplir que marcan la actual Estrategia Energética de Andalucía 2014 – 2020 (Junta de Andalucía, 2014).

Tabla 10. Principios y objetivos a cumplir en 2020 en Andalucía (Junta de Andalucía, 2014).

	PRINCIPIOS	OBJETIVOS
ESTRATEGIA ENERGÉTICA DE ANDALUCÍA 2014 - 2020	<ul style="list-style-type: none"> • Contribuir a un uso eficiente e inteligente de la energía, priorizando el uso de los recursos autóctonos sostenibles, así como los sistemas de autoconsumo. • Situar a los sectores de las energías renovables y del ahorro y la eficacia energética como motores de la economía andaluza. • Garantizar la calidad del suministro energético, impulsando la transición de las infraestructuras energéticas hacia un modelo inteligente y descentralizado, integrado en el paisaje. • Actuar desde la demanda para hacer a la ciudadanía protagonista del Sistema Energético. • Optimizar el consumo energético en la Administración de la Junta de Andalucía, mejorando las eficacias de sus instalaciones e incorporando criterios de gestión orientados al ahorro energético. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reducir un 25% el consumo tendencial de energía primaria. • Aportar con energías renovables el 25% del consumo final bruto de energía. • Autoconsumir el 5% de la energía eléctrica generada con fuentes renovables. • Descarbonizar en un 30% el consumo de energía respecto el valor de 2007. • Mejorar un 15% la calidad de suministro energético.

Concretamente, los planes energéticos propuestos son reales y posibles debido a que Andalucía se encuentra en una posición privilegiada por su capacidad para la producción de energía eólica así como sus abundantes posibilidades respecto la energía solar. Sin embargo, la biomasa es la fuente de energía renovable que más contribuye a la infraestructura energética andaluza debido al potencial de residuos biomásicos de la región y la menos desarrollada en términos relativos respecto al potencial que presenta. La región tiene una superficie de tierra cultivada de 8.759.531 ha. Aproximadamente, el 40% de esta tierra es terreno forestal y el 60% restante es terreno agrícola, del cual los cultivos comprenden un total de 1.937.107 ha (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

El potencial biomásico en Andalucía se encuentra sobre los 3.958 ktep/año como puede observarse en la Tabla 11. De esta cantidad anual de biomasa, 1.321 ktep están obtenidas de residuos agrícolas, de los cuales, el 50% aproximadamente corresponde a residuos derivados del olivar (803 ktep), mientras la otra mitad está principalmente obtenida de residuos de girasol,

algodón y árboles frutales. Por otro lado, la industria del aceite de oliva genera el 77,25% de la biomasa derivada de los residuos industriales, por lo que el sector oleícola puede ser considerado como el mayor productor de biomasa en Andalucía (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

**Tabla 11. Potencial biomásico en Andalucía en 2013
(Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).**

Biomasa en Andalucía	ktep	Biomasa en Andalucía	ktep
RESIDUOS AGRÍCOLAS	1.321	RESIDUOS GANADEROS	77
Olivar	803	Porcino	17
Frutal	23	Vacuno	24
Cítrico	12	Avícola	18
Subtropical	4	Otras especies	18
Vid	12	RESIDUOS FORESTALES	322
Girasol	152	Quercus	76
Invernaderos	50	Eucalipto	83
Arroz	41	Populus	2
Algodón	721	Pinus	161
Tomate	38	CULTIVOS ENERGÉTICOS	620
RESIDUOS INDUSTRIALES	1.025	RESIDUOS URBANOS	591
Hoja olivo	86	Aceites vegetales usados	52
Hueso de aceituna	215	Parques y jardines	56
Orojo húmedo grasa oliva	422	FORSU	276
Cáscara arroz	20	Lodos EDAR urbanos	163
Industria cerveza	2	Aguas residuales (m ³)	44
Matadero y cárnicas	14		
Residuos corcho	4		
Desmotadora de algodón	5		
Cáscara frutos secos	7		
Industria vino y licores	9		
Industria madera	59		
Industria azucarera	2		
Industria pescado	1		
Licores negros	145		
Glicerina Bruta	35		
TOTAL POTENCIAL BIOMASA: 3.958 ktep			

La biomasa en Andalucía, principalmente es utilizada tanto para usos térmicos como para generación eléctrica. En 2012, para fines térmicos se destinaron 643,0 ktep, más del 40% del consumo de energía primaria a partir de biomasa. Las provincias de Jaén y Córdoba son las mayores consumidoras de biomasa, representando, entre las dos, más del 50% del total andaluz (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

Por su lado, la biomasa para generación eléctrica ha aumentado considerablemente en la última década (Tabla 12). De hecho, en este periodo se ha producido un trasvase del uso de la biomasa desde los usos térmicos hacia las plantas de generación eléctrica.

De acuerdo con el Plan Andaluz de Sostenibilidad Energética (PASENER), la potencia instalada en el año 2000 era de 51,3 MW, siendo en 2012 de 283,3 MW.

Tabla 12. Evolución de la potencia y capacidad instalada en biomasa eléctrica, térmica y biocarburantes en Andalucía entre 2003 y 2012 (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	Obj. en 2013
Biomasa y biogás uso térmico (en ktep)	578,1	551,4	563,7	367,5	564,1	613,5	471,5	629,7	607,2	643,0	652,0
Biomasa y biogás generación eléctrica (en MW)	115,6	127,3	129	164,7	171,9	178,4	189,4	210,4	233,3	283,3	267,1
Biocarburantes Capacidad de producción (biodiésel + ETBE) (en MW)	0	0	0	36,0	126,0	213,6	789,6	805,8	815	995	2.300

A pesar de la gran evolución lograda en Andalucía en los últimos 10 años, algunos de los objetivos del PASENER se han conseguido lograr mientras que otros se quedan lejos de su cumplimiento. Respecto a la biomasa térmica y biogás, el objetivo de generación de energía térmica y eléctrica para 2013 era de 652 ktep y 276,1 MW, respectivamente, y como queda

reflejado en la Tabla 12, en 2012 esos objetivos estaban cumplidos o cerca de llegar a los mismos. Por otro lado, respecto a los biocarburantes, el objetivo ha quedado lejos de su obtención. En 2013, la capacidad de producción de biocarburantes debería haber sido de 2.300 ktep, por lo que los datos reales están por debajo del 50% de lo fijado como objetivo (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

Como puede observarse en la Tabla 13, la producción de electricidad a partir de biomasa se ha multiplicado por casi 9 en el periodo 2000-2012, en tanto que la producción total en la Comunidad Autónoma se ha multiplicado por 2. Asimismo, otras fuentes renovables como la eólica, termosolar y solar fotovoltaica han crecido mucho más rápido, disminuyendo la aportación de la biomasa de un 28,4% respecto las energías renovables en el año 2000 a un 15,0% en el año 2013.

Es necesario resaltar que el objetivo de biomasa térmica ha sido instalado principalmente en consumidores industriales (no doméstico) y por su parte, el objetivo planteado para la generación de energía eléctrica a partir de esta fuente renovable ha sido mayormente cubierto gracias a la instalación de un gran número de plantas térmicas alimentadas con biomasa en esta comunidad.

Tabla 13. Producción bruta de energía eléctrica en Andalucía entre los años 2000 y 2013. Datos en GWh (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2014).

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Eólica	361,6	365,7	414,1	487,3	522,2	916,2	1.053,0	1.216,2	2.493,5	4.369,0	5.931,7	6.256,3	5.765,1	7.021,9
Hidráulica	103,0	231,3	191,9	258,6	206,1	148,2	104,3	111,1	163,6	251,3	304,5	293,5	221,1	332,5
Solar Fotovoltaica	5,2	5,6	6,2	6,9	8,4	7,3	11,6	45,9	410,0	1.416,8	1.123,6	1.407,0	1.538,2	1.594,2
Termosolar	0	0	0	0	0	0	0	7,6	21,4	97,9	444,4	921,8	2.021,4	2.186,6
Biomasa	186,5	490,1	697,9	814,6	883,8	958,9	809,4	957,8	978,2	915,8	1.197,8	1.460,0	1.620,3	1.960,0
Total EERR	656,3	1.092,7	1.310,1	1.567,4	1.620,5	2.030,6	1.978,3	2.338,6	4.066,7	7.050,8	9.002,0	10.338,6	11.166,1	13.095,2
% biomasa/EERR	28,4%	44,9%	53,3%	52,0%	54,5%	47,2%	40,9%	41,0%	24,1%	13,0%	13,3%	14,1%	14,5%	15,0%
Producción bruta total	21.158,4	21.743,9	25.216,7	26.665,4	31.353,0	42.467,4	41.396,0	42.751,1	38.716,7	40.329,5	39.501,4	40.173,1	39.738,3	36.304,0
% EERR/total	3,1%	5,0%	5,2%	5,9%	5,2%	4,8%	4,8%	5,5%	10,5%	17,5%	22,8%	25,7%	28,1%	36,1%
% biomasa/total	0,9%	2,3%	2,8%	3,1%	2,8%	2,3%	2,0%	2,2%	2,5%	2,3%	3,0%	3,6%	4,1%	5,4%

A finales de 2013 existen en Andalucía 18 centrales de biomasa eléctrica y cogeneraciones con biomasa con una potencia total instalada de 257,48 MW como puede verse en la Tabla 14. A su vez, España cuenta con algo más de 500 MW instalados, por lo que la potencia eléctrica instalada de biomasa en Andalucía representa el 40% del total nacional.

Tabla 14. Plantas de generación eléctrica con biomasa en funcionamiento en Andalucía en 2013 (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

Municipio	Provincia	MW	Tipo de biomasa
Níjar	Almería	1,7	Residuos de invernadero
Baena	Córdoba	25	Orujo
Cabra	Córdoba	8	Orujillo
Cañete de las Torres	Córdoba	0,1	Poda de olivo
Lucena	Córdoba	14,3	Orujillo
Palenciana	Córdoba	5,37	Orujo
Palenciana	Córdoba	5,65	Orujo
Palenciana	Córdoba	12,9	Orujo
Puente Genil	Córdoba	9,82	Mixto (Orujillo, poda, cultivos energéticos)
Villanueva del Arzobispo	Jaén	16	Orujillo
Fuente de piedra	Málaga	8,04	Orujillo
Villanueva de Algaidas	Málaga	9,15	Mixto (Orujillo, poda, cultivos energéticos)
San Juan del Puerto	Huelva	40,95	Biomasa forestal
San Juan del Puerto	Huelva	27,5	Biomasa forestal
San Juan del Puerto	Huelva	50	Biomasa forestal y cultivos energéticos
Linares	Jaén	2	Biomasa forestal
Andújar	Jaén	6	Mixto (Poda de olivo, residuos forestales , paja de cereal)
Linares	Jaén	15	Mixto (Orujillo, residuos agrícolas y forestales)

La mayor parte de las centrales de biomasa se abastecen de productos derivados del cultivo del olivo (orujo, orujillo, hojas y podas de olivar), lo cual explica la distribución territorial de las centrales, coincidente con la mayor densidad de cultivo olivarero. Según la Agencia Andaluza de la Energía, el suministro teórico aproximado de biomasa que requieren los

257,48 MW de potencia instalada es de aproximadamente 660 ktep/año (equivalentes a unos 3,1 ktep/año por MW), que se aportaron en 2013 a partir de un 29% de orujillo, un 37% de orujo y un 34% de otro tipo de biomasa, que incluye restos de poda y jardinería, hoja de olivo, residuos de industrias forestales y biomasa forestal (madera y leñas).

En este punto cabe resaltar que este tipo de instalaciones no requieren una biomasa de calidad para su uso continuado, ya que este tipo de plantas están proyectadas para la utilización de biocombustibles no estandarizados.

Centrándose en las aplicaciones térmicas de la biomasa, Andalucía cuenta con una significativa tradición de uso térmico de este recurso en el sector industrial, siendo la fuente de suministro, en las últimas décadas, los productos derivados de la industria oleícola, como los huesos de aceituna, orujillo y hojas (de hecho, el factor de mayor influencia en el consumo andaluz de biomasa es el comportamiento de la campaña de la aceituna), pero también se hace uso de restos originados en otras industrias agroalimentarias (cáscaras de frutos secos), forestales (astillas, virutas) o derivados de las podas y leñas de los cultivos agrícolas leñosos y la actividad silvícola (Junta de Andalucía, 2012). Los residuos derivados del olivar como el orujillo y el hueso fueron los más utilizados como biomasa térmica.

En Andalucía, la demanda térmica doméstica para calefacción es inferior a otros territorios españoles y europeos, aunque esta apreciación general debe ser matizada por la gran diversidad de situaciones climáticas que se dan cita en la región, existiendo comarcas y municipios con grandes exigencias de demanda de calefacción.

Así, cabe destacar que el uso que se le ha estado dando a los principales biocombustibles susceptibles de ser utilizados en el rango doméstico ha sido inadecuado, al no utilizarse los mismos con las propiedades energéticas adecuadas en equipos eficientes. Es sobre este vacío tecnológico en el que la región de Andalucía más trabajo tiene para alcanzar los objetivos de 2020.

En resumen, podemos afirmar que Andalucía cuenta con unas medidas y planes energéticos regionales que la han puesto a la cabeza de las energías renovables a nivel nacional, aunque algunos hitos como los relacionados con la producción de biocombustibles líquidos tienen que ser mejorados para poder llegar a cumplir los objetivos nacionales y europeos. El liderazgo que la región presenta en el uso de energía eólica y solar a nivel nacional, queda también reflejado en el uso de la biomasa, principal fuente de energía renovable la Comunidad Autónoma. El alto potencial biomásico de la región viene principalmente derivado de los

residuos derivados del cultivo del olivar, lo que indica la gran importancia que tiene el estudio de los biocombustibles sólidos elaborados a partir de ellos para su utilización de forma eficiente y poder seguir cumpliendo en un futuro los objetivos marcados en los planes energéticos relativos al uso de la biomasa con fines térmicos y eléctricos. Así queda además demostrado en otros planes políticos de la región como puede ser la Estrategia de Innovación de Andalucía 2020, RIS3 Andalucía, y el Plan de Desarrollo Rural de Andalucía 2014-2020, donde la biomasa y los biocombustibles se consideran una pieza clave a nivel de investigación y desarrollo para solucionar las problemáticas medioambientales, sociales y económicas que tiene la región y cumplir los objetivos nacionales y europeos en materia energética (Junta de Andalucía, 2015a, 2015b).

Como se ha podido observar a partir de los datos expuestos a nivel industrial, se han logrado equilibrar los objetivos propuestos con las iniciativas empresariales desarrolladas. Sin embargo, existe un gran vacío tecnológico en lo que al desarrollo de biocombustibles del olivar eficiente, de calidad y diferenciador en el mercado de los biocombustibles sólidos se refiere. Este hecho, es paralelo en demanda al que se ha observado en el sector doméstico residencial, donde la biomasa del olivar y más concretamente, el hueso de aceituna solo representa un pequeño porcentaje de los sistemas de calefacción en Andalucía.

Este hecho constituye uno de los ejes motivadores de la realización del presente trabajo de investigación.

4 Biocombustibles sólidos.

Las políticas energéticas de los países desarrollados encaminadas a reducir la dependencia de los combustibles fósiles, aumentar el grado de autoabastecimiento y frenar el aumento de emisiones de gases de efecto invernadero, han impulsado nuevas tecnologías para la utilización de la biomasa como materia prima renovable (Panwar *et al.*, 2012; Yilmaz & Selim, 2013; Ortiz & Quintero, 2014).

Como se ha comentado, los biocombustibles sólidos constituyen la principal fuente de energía implementada a nivel térmico y eléctrico a partir de biomasa, siendo una realidad comercial viable, técnica y económica, para el consumidor doméstico y/o industrial. Es fundamental proporcionar unos principios claros y no ambiguos para la clasificación de los biocombustibles sólidos, que puedan servir como herramienta para permitir un intercambio comercial eficiente de los mismos y favorezcan un buen entendimiento entre el vendedor y el comprador, así como para la comunicación con los fabricantes de los equipos de calefacción (AENOR, 2014a).

Así, las técnicas para obtener energía de la biomasa pueden dividirse según la materia orgánica que se vaya a valorizar (disponibilidad, porcentaje de humedad, etc.), de la naturaleza de las técnicas utilizadas o de los productos recuperados (combustibles sólidos, líquidos y gaseosos) que pueden ser aplicados para cubrir las necesidades energéticas de confort, transporte, calor y electricidad o servir de materia prima para la industria.

Los biocombustibles sólidos, como los derivados del olivar, constituyen una subclase dentro de los biocombustibles, de acuerdo con las siguientes definiciones según AENOR (AENOR, 2015):

- Combustible: Portador de energía que se usa para la conversión energética.
- Biocombustible: Combustible producido directa o indirectamente de biomasa.
- Biocombustibles sólidos: Combustible sólido producido directamente o indirectamente de biomasa.

Dentro del grupo de los biocombustibles sólidos, los más utilizados con fines energéticos son aquellos procedentes de materias primas lignocelulósicas (celulosa, hemicelulosa y lignina como componentes mayoritarios), originados en el sector agrícola o

forestal y en las industrias de transformación que producen residuos de dicha naturaleza. Según la composición básica de la biomasa lignocelulósica, así puede variar su poder calorífico como puede verse en las siguientes tablas (Fernández, 2006):

Tabla 15. Características químicas de la celulosa y lignina.

	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Oxígeno (%)	PCS base seca (kcal/kg)
Celulosa (C₆ H₁₀ O₅)_n	44,4	6,2	49,4	4.100
Lignina (C₁₀ H₁₅ O₃)_n	65,6	8,2	26,2	6.400

Tabla 16. Composición básica de la biomasa lignocelulósica.

Componente (%)	Biomasa herbácea	Biomasa leñosa
Celulosa	35-50	55-65
Hemicelulosa	20-30	10-20
Lignina	10-20	20-30
Extractivos y otros	20-30	10-20
Cenizas	5-20	0,1-0,5

Tabla 17. Poder calorífico superior de diversos biocombustibles sólidos y de sus componentes.

Tipo de biomasa	PCS base seca (kcal/kg)
Tallos de girasol	4.060
Paja de cereales	4.420
Sarmientos de vid	4.560
Ramas de poda de olivo	4.600
Astillas de chopo secas	4.704
Astillas de pino	4.950
Celulosa y hemicelulosa	4.100
Lignina	6.400

Como ejemplo de materias primas para la elaboración de biocombustibles sólidos, se pueden encontrar la paja de cereales y los restos de poda de vid, olivo y frutales, la leña, las cortezas y los restos de podas y aclareos de las masas forestales, entre otros. También las

cáscaras de frutos secos, huesos de aceituna y otros frutos, los orujillos procedentes de la extracción del aceite de orujo en las almazaras y los restos de las industrias del corcho, la madera y el mueble, constituyen una buena fuente para la producción de biocombustibles sólidos (Asociación para la Difusión de la Biomasa en España (ADABE), 2013).

Aunque una parte importante de los biocombustibles sólidos se utilizan directamente, como por ejemplo la leña en hogares y chimeneas, la utilización energética moderna de los biocombustibles sólidos requiere un acondicionamiento especial para su uso como combustible. Las formas más generalizadas de utilización de este tipo de combustibles son: astillas, pellets y briquetas, entre otros.

Las *astillas* constituyen un material adecuado para ser empleado en hornos cerámicos y de panadería, viviendas individuales medianas y grandes, calefacción centralizada de núcleos rurales o pequeñas industrias. El astillado es una operación que se puede realizar en campo y que permite convertir en astillas los restos leñosos de los tratamientos selvícolas, de las operaciones de corte de madera o de la poda de árboles de cultivos leñosos (IDAE, 2007c). En el periodo de desarrollo de esta Tesis Doctoral, toda una actividad empresarial se está desarrollando con el objetivo de obtener una astilla de calidad comparada al pellet.

Los *pellets* son cilindros más pequeños que las briquetas con dimensiones entre 7 y 20 mm de diámetro y de 25 a 60 mm de longitud. Se preparan mediante prensas de granulación, análogas a las utilizadas para la fabricación de los piensos compuestos. La compactación se consigue de forma natural o mediante la adición de elementos químicos que no contengan elementos contaminantes en la combustión. La materia prima, al igual que en el caso de las briquetas, debe tener una granulometría y humedad reducidas. Es un producto muy manejable que puede servir para automatizar instalaciones de pequeño o mediano tamaño (AVEBIOM, 2008)

Las *briquetas* son cilindros de 50 a 130 mm de diámetro y de longitud variable de 5 a 30 mm. Tienen una densidad elevada y se fabrican por medio de prensas, en las que el material es sometido a altas presiones y se calienta, produciendo en su interior procesos termoquímicos que generan productos adherentes que favorecen la cohesión del material. También se pueden añadir adherentes artificiales para facilitar la cohesión del material y reducir la presión del prensado. Es una forma normal de tratar el serrín procedente de las industrias del mueble y la madera (Observatorio Industrial del Sector de Fabricantes de Bienes de Equipo, 2011).

4.1 Estandarización de los biocombustibles sólidos. Parámetros de calidad.

Actualmente, la utilización de los biocombustibles sólidos como fuente de energía deriva mayoritariamente en los sectores de aprovechamiento eléctrico y térmico. Muchas de estas centrales, así como de las industrias intermedias de transformación de biomasa y obtención de biocombustibles sólidos, no disponen de un servicio logístico propio. Por tanto, la problemática principal radica en la falta de información disponible sobre la trazabilidad de la biomasa a utilizar en dichas plantas, lo que obliga a las mismas a disponer de una infraestructura analítica, a veces compleja, para determinar la calidad del combustible que van a utilizar, así como para la realización de pagos tanto a la empresa de servicios agrícolas como a los propios agricultores que les suministran la biomasa.

Focalizando la problemática en el sector térmico, cabe señalar que la mayoría de las calderas de combustión de biomasa que se distribuyen en España, y más concretamente en Andalucía, son de origen centroeuropeo. El diseño y optimización de funcionamiento de estas calderas se basan en el uso de biomasa de aquella zona de Europa y de ahí los principales problemas encontrados en la adaptación de estos dispositivos en zonas como Andalucía, donde la biomasa de la cual proceden los biocombustibles utilizados en estas calderas, es de diferente composición físico-química. Por ello, es necesaria una mayor información de la naturaleza de los biocombustibles sólidos, así como de los residuos que se generan como consecuencia de su transformación, para poder llevar a cabo el diseño de calderas de biomasa que puedan utilizar los residuos agrícolas, forestales y/o industriales generados en Andalucía, como fuente de energía para su funcionamiento óptimo. Para poder superar estos aspectos clave que conduzcan al desarrollo continuo y estable del sector, resulta necesario conocer las características estructurales del recurso biomásico que se va a utilizar, con el fin de hacer un uso eficiente del mismo. Ahí es donde la caracterización integral de la biomasa resulta un aspecto esencial, ya que los procesos más eficientes, tanto desde el punto de vista medioambiental como de rentabilidad económica, son aquellos que se proyectan desde el conocimiento de la estructura del recurso a utilizar. La trazabilidad de la biomasa y el control de calidad de la misma constituyen aspectos de vital importancia para preservar la elevada capacidad energética que presenta hasta el punto final de consumo.

Así, la caracterización de la biomasa supone una mejora sustancial en el aprovechamiento de este tipo de recurso, permitiendo un uso racional y controlado del potencial que presenta.

Resulta esencial seguir unas normas específicas para la determinación de los parámetros de calidad de los biocombustibles sólidos, exigible no solo por las diferencias entre ellos, sino también con los combustibles de origen fósil (carbón, coque, gas natural, petróleo). Actualmente, existe una metodología específica de caracterización de biocombustibles sólidos estandarizada por el CEN (Comité Europeo de Normalización). Este organismo define unas normas a nivel europeo para la caracterización de cada uno de los parámetros de los biocombustibles sólidos. Los países que pertenecen al CEN son: Alemania, Antigua República Yugoslava de Macedonia, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Croacia, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía, Suecia, Suiza y Turquía.

Cada país, mediante asociaciones nacionales, traduce y adapta estas normas para ser utilizadas en su territorio. En España, AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación) a través de su correspondiente comité (CTN 164 Biocombustibles Sólidos) se encarga de la elaboración y aplicación de estas normativas y metodologías.

Existe a nivel europeo un Manual para la certificación de pellets de madera para usos térmicos basado en la norma EN ISO 17225-2:2014. El objetivo de este sistema de certificación para pellets de madera es asegurar el suministro de pellet de calidad claramente definida y consistente para usos térmicos. Además, garantiza la calidad en el proceso de producción y logística del peletizado. Esta certificación divide los pellets en clases A1, A2 y B, definiendo tres calidades de pellet de madera basadas principalmente en las especificaciones de la norma internacional (AVEBIOM, 2013).

La existencia de la norma ayuda a certificar la calidad en los pellets de madera al igual que su trazabilidad y gestión. Hasta finales del año 2014, no existía un sistema de acreditación de la calidad para el caso del hueso de aceituna, lo que perjudicaba mucho al sector y dificultaba el crecimiento y desarrollo del sector bioenergético. En la actualidad, la implantación de la norma oficial UNE 164003:2014 sobre las especificaciones de la calidad del hueso de aceituna es ya una realidad que ha abierto un camino hacia la normalización y estandarización de este biocombustible. En apartados posteriores de esta Tesis Doctoral se comentará con más profundidad esta norma.

Las metodologías para la caracterización de biocombustibles sólidos quedan resumidas en la Tabla 18. En esta tabla, se referencia la norma UNE-EN 14961-1:2011 que actualmente ya no está en vigor y ha sido sustituida por la norma UNE-EN ISO 17225-1:2014. Esta nueva

norma referencia a otras futuras normas para determinar cada parámetro de los biocombustibles sólidos que aún no están redactadas. Por tanto, en este punto, se ha decidido hacer referencia a la norma antigua, donde figuran las normas de caracterización de los parámetros que existen en la actualidad, y en los que se ha basado los trabajos de esta Tesis Doctoral.

Tabla 18. Parámetros principales analizados en biocombustibles sólidos y norma correspondiente (AENOR, 2011).

Análisis	Norma AENOR
Humedad	EN 14774-1
Cenizas	EN 14775
Volátiles	EN 15148
Poder calorífico	EN 14918
Análisis elemental (CHN)	EN 15104
Determinación de cloro	EN 15289
Determinación de azufre	EN 15289
Elementos mayoritarios	EN 15290
Elementos minoritarios	EN 15297
Densidad de pila	EN 15103
Durabilidad	EN 15210
Granulometría	EN 15149-2
Fusibilidad	CEN/TS 15370-1

El uso de normas europeas, adaptadas por asociaciones nacionales en cada país como se ha citado anteriormente, beneficia la posibilidad de la importación/exportación de biomasa entre países del territorio europeo, asegurando la calidad y el uso de las mismas técnicas en el análisis de la biomasa, lo que da un valor añadido al producto importado/exportado.

Centrándose en los biocombustibles procedentes de la industria del olivar, esta caracterización por metodología oficial da fiabilidad a la calidad de los mismos, permite establecer su precio en el mercado y definir su comportamiento en los procesos de conversión energética, indispensable para optimizar el diseño de los equipos energéticos y definir sus especificaciones técnicas.

A continuación, se relata la descripción técnica y la utilidad de cada uno de los parámetros que caracterizan a los biocombustibles sólidos para usos energéticos, acompañados

de fotografías de algunos de los equipos utilizados para la determinación de los mismos (Fundación CTAER, 2015).

4.1.1 Contenido en humedad (UNE-EN 14774-1:2010).

La determinación del contenido total de humedad de una muestra se hace mediante el secado en estufa a una temperatura de $(105 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ y con un intercambio completo de aire de entre 3 y 5 veces por hora. El porcentaje de humedad se calcula a partir de la pérdida de masa de la muestra y teniendo en cuenta el cambio de masa de las bandejas utilizadas por la dilatación producida el calor. El tamaño de partícula del biocombustible a analizar debe ser menor a 30 mm y la masa de la muestra debe ser como mínimo de 300 gramos para la realización de este ensayo. Es importante pesar una bandeja vacía idéntica a la bandeja en la que se coloca la muestra (bandeja de referencia) para realizar una corrección de la flotabilidad. Por último, habrá que tener en cuenta la pérdida de masa que pueda observarse en el recipiente o bolsa que contenía la muestra debido a la humedad que esta haya podido transferirle.

El contenido de humedad, M_{ar} , del biocombustible, tal y como se recibe, expresado como un porcentaje de masa, debe calcularse usando la siguiente ecuación:

$$M_{\text{ar}} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5) + m_6}{(m_2 - m_1) + m_6} \times 100$$

Donde,

- M_{ar} es el contenido de humedad tal y como se recibe la muestra
- m_1 es la masa en gramos de la bandeja vacía
- m_2 es la masa en gramos de la bandeja y la muestra antes del secado
- m_3 es la masa en gramos de la bandeja y la muestra después del secado
- m_4 es la masa en gramos de la bandeja de referencia antes del secado (peso a temperatura ambiente)
- m_5 es la masa en gramos de la bandeja de referencia después del secado (peso cuando aún está caliente)
- m_6 es la masa en gramos de la humedad del embalaje

La humedad disminuye el poder calorífico de un biocombustible por lo que para obtener los mismos resultados, es necesario el uso de más cantidad del mismo. También causa problemas de condensados en la chimenea de las calderas y el almacenamiento de biomasa muy húmeda durante mucho tiempo puede producir fermentaciones en el material y la proliferación de hongos y mohos que puede ser inhalados con el correspondiente peligro para la salud.



Fotografía 1. Estufa de secado Memmert UFE 800/700.

4.1.2 Contenido en cenizas (UNE-EN 14775:2010).

El contenido en cenizas se determina mediante el cálculo a partir de la masa del residuo que queda después de que la muestra se caliente en aire bajo condiciones rígidamente controladas de tiempo, peso de la muestra y especificaciones de los equipos, a una temperatura controlada de $(550 \pm 10)^{\circ}\text{C}$. Los platos o crisoles, de material cerámico, sílice o platino, se calientan vacíos a 550°C durante al menos una hora para eliminar posibles restos de impurezas y suciedad que puedan contener. Una vez fríos, se añade la muestra de biocombustible molida a menos de 1 mm y se calientan en el horno subiendo la temperatura de manera uniforme hasta 250°C durante 30-50 minutos, es decir, una rampa de calentamiento de $4,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Una vez alcanzada esta temperatura se mantiene durante 60 minutos para permitir que los volátiles se evaporen antes de la ignición. Posteriormente, se sigue elevando la temperatura hasta $(550 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos (rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y manteniendo dicha temperatura durante 120 minutos. Por último se enfrían los crisoles en un desecador y se pesan. El contenido de ceniza en base seca, A_d , de la muestra expresado en porcentaje en masa en base seca se debe calcular usando la siguiente fórmula:

$$A_d = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

Donde,

A_d contenido en cenizas de la muestra en base seca

m_1 es la masa, en gramos, del crisol vacío

m_2 es la masa, en gramos, del crisol junto con la muestra antes de introducirla en el horno

m_3 es la masa, en gramos, del crisol y la ceniza

M_{ad} es el porcentaje de humedad contenido en la muestra molida usada para la determinación (UNE-EN 14774-3:2010).

Un buen biocombustible es aquel que genera pocas cenizas. Un alto contenido en cenizas implica mayor limpieza y mantenimiento del aparato calefactor ya que pueden causar problemas de depósitos, escorias, etc. Este alto contenido en cenizas puede deberse a que la biomasa utilizada contiene una parte inorgánica grande debido a su propia naturaleza o a que está contaminada con otros productos como pueden ser arena o tierra.

Por último, como las cenizas contienen toda la parte inorgánica y los componentes metálicos del biocombustible, un alto contenido en cenizas implica mayor probabilidad de procesos de corrosión en la caldera si no se lleva un mantenimiento adecuado.



Fotografía 2. Horno mufla Nabertherm LVT 15/11.

4.1.3 Contenido en materias volátiles (UNE-EN 15148:2010).

El contenido en volátiles se determina a partir del residuo que queda en un crisol cerrado, después de ser introducido en una mufla a $(900 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ durante siete minutos. El contenido de materia volátil V_d , de la muestra, expresado como un porcentaje de masa en base seca, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$V_d = \left[\frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - M_{ad} \right] \times \left(\frac{100}{100 - M_{ad}} \right)$$

Donde,

V_d contenido en volátiles de la muestra en base seca

m_1 es la masa, en gramos, del crisol vacío y su tapa

m_2 es la masa, en gramos, del crisol, su tapa y la porción de ensayo, antes del calentamiento

m_3 es la masa, en gramos, del crisol, su tapa y su contenido tras el calentamiento

M_{ad} es el porcentaje de humedad contenido en la muestra molida usada para la determinación (UNE-EN 14774-3:2010)

La fracción volátil es la parte de la biomasa que se volatiliza fácilmente para arder en combinación con el oxígeno. Las biomásas con poco contenido volátil presentan menor poder calorífico y problemas de inquemados, y suelen necesitar una mayor temperatura en el proceso de combustión.

4.1.4 Ensayo de poder calorífico (UNE-EN 14918:2011).

Con este ensayo se determina el poder calorífico bruto de un biocombustible sólido a volumen constante y a una temperatura de 25°C , usando una bomba calorimétrica calibrada mediante la combustión de ácido benzoico certificado. El resultado obtenido es el poder calorífico bruto a volumen constante, con toda el agua de los productos de combustión como agua líquida. En la práctica, los biocombustibles se queman a presión constante (atmosférica) y el agua o bien se elimina como vapor con los gases de escape o se condensa. En ambas condiciones, el calor realmente liberado en la combustión es el poder calorífico neto medido del

combustible a presión contante, el cual puede calcularse a partir de la siguiente ecuación con el poder calorífico bruto a volumen constante y el análisis elemental.

$$Q_{p, \text{net}, d} = q_{v, \text{gr}, d} - 212,2 \times H_A - 0,8 \times (O_A + N_A)$$

Donde,

$q_{v, \text{gr}, d}$ es el poder calorífico bruto a volumen constante del combustible seco (sin humedad), en J/g

H_A es el contenido de hidrógeno, en porcentaje de masa, del biocombustible sin humedad

O_A es el contenido de oxígeno, en porcentaje de masa, del biocombustible sin humedad

N_A es el contenido de nitrógeno, en porcentaje de masa, del biocombustible sin humedad



Fotografía 3. Bomba calorimétrica PARR 6300.

4.1.5 Ensayo de análisis elemental (CHN) (UNE-EN 15104:2011).

Para esta determinación se quema una masa conocida de la muestra en presencia de oxígeno, o bien en una mezcla de oxígeno/gas portador, en condiciones tales que se convierte en cenizas y productos gaseosos de la combustión (dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno elemental y/u óxidos de nitrógeno, óxidos y oxiácidos de azufre y haluros de hidrógeno). Los productos de combustión se tratan para asegurarse de que cualquier hidrógeno no asociado con

los productos de combustión de azufre o haluros se libera como vapor de agua. Los óxidos de nitrógeno se reducen a nitrógeno elemental y se eliminan aquellos productos de combustión que interferirían con los subsiguientes procedimientos del análisis de gases. Luego, las fracciones másicas de dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno en la corriente gaseosa se determinan cuantitativamente mediante técnicas instrumentales. En este caso, después de la corrección de deriva, realizada con EDTA patrón, una cantidad de muestra entre 0,1 y 0,25 gramos es combustionada en el equipo instrumental a 950°C y cuantificada la proporción de carbono, hidrógeno y nitrógeno por el detector del analizador.

La determinación fiable de carbono, hidrógeno y nitrógeno es importante para el control de calidad y el cálculo del poder calorífico neto. Asimismo, la importancia medioambiental del contenido de nitrógeno está ligada a la emisión de NO_x y el carbono se necesita para la determinación de las emisiones de CO₂.



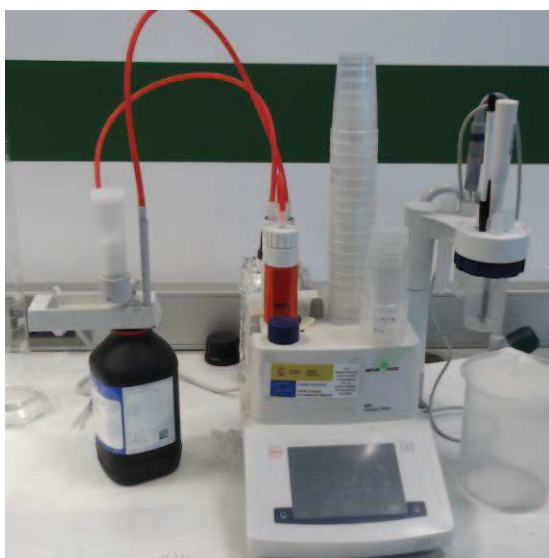
Fotografía 4. Analizador LECO TruSpec CHN 620-100-400.

4.1.6 Contenido total de azufre y cloro (UNE-EN 15289:2011).

La norma permite el uso de variadas técnicas para la determinación del contenido total de azufre y cloro. En este trabajo, para la determinación de cloro, se ha optado por la digestión en bomba calorimétrica en relación con la determinación del poder calorífico de acuerdo con la Norma UNE-EN 14918:2011. Los cloros, recogidos en las aguas de lavado generadas en la combustión, son valorados con nitrato de plata mediante potenciometría. En el caso del azufre, se ha optado por la combustión a alta temperatura (1350°C) en un horno tubular y la

cuantificación de los productos gaseosos de combustión formados (similar a la cuantificación del contenido total en carbono, hidrógeno y nitrógeno).

El cloro y el azufre están presentes en los biocombustibles sólidos en concentraciones variables y durante el proceso de combustión se convierten por lo general en óxidos de azufre y cloruros. La presencia de estos elementos y sus productos de reacción pueden contribuir significativamente a la corrosión de los equipos calefactores y a las emisiones perjudiciales para el medio ambiente, en forma de SO_x .



Fotografía 5. Potenciómetro automático Tritator Mettler Toledo G20.



Fotografía 6. Analizador LECO TruSpec S 630-100-700.

4.1.7 Determinación de elementos mayoritarios (UNE-EN 15290:2011).

Determinación de los elementos principales de los biocombustibles sólidos y, respectivamente, de sus cenizas, que son Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na, Ti.

La muestra para análisis se digiere en un recipiente cerrado de un fluoropolímero, usando ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y ácido fluorhídrico en un horno de microondas a una temperatura y presión controladas. La digestión se lleva a cabo directamente sobre el biocombustible o bien, en un preparado de cenizas a 550⁰C. La detección de los elementos se puede realizar mediante ICP-OES (usado para este trabajo), ICP-MS, FAAS o FES.

Los elementos descritos anteriormente como elementos principales de los biocombustibles sólidos son de hecho elementos principales de las cenizas del combustible más que de los combustibles. La determinación de estos elementos se puede utilizar para evaluar el comportamiento de las cenizas en un proceso de conversión térmica o para evaluar la utilización de las cenizas, fundamentalmente como fertilizante o abono. Por otra parte, se pueden utilizar como indicador de contaminación del biocombustible, ya que valores altos de varios elementos puede indicar la contaminación por arena, tierra, pinturas u otros aditivos y es importante controlar la concentración de estos elementos porque en distintas situaciones químicas y ambientes pueden provocar corrosión en los aparatos calefactores.



Fotografía 7. ICP OES VARIAN 715-ES.

4.1.8 Determinación de elementos minoritarios (UNE-EN 15297:2011).

Se consideran los elementos menores de los biocombustibles sólidos: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn.

La muestra para análisis se digiere de la misma forma que para la determinación de los elementos mayoritarios pero con distintas concentraciones de reactivos y de rangos de temperaturas. La cuantificación es realizada de la misma forma que la otra técnica.

Los elementos menores se determinan en los biocombustibles sólidos principalmente por motivos medioambientales. Se ha demostrado que determinados cultivos energéticos concentran ciertos elementos como el Cd en el terreno. Además, si se quiere dar un uso como fertilizante a las cenizas de los biocombustibles, es importante asegurarse de la ausencia de ciertos elementos tóxicos.

4.1.9 Determinación de la densidad aparente de pila (UNE-EN 15103:2010).

La determinación se basa en la pesada al introducir una porción de ensayo en un recipiente de un tamaño y volumen normalizado. La densidad aparente se calcula a partir del peso neto por volumen normalizado y se acompaña del resultado de humedad. Si se combina con el cálculo del poder calorífico, se puede obtener el parámetro de densidad energética.

La densidad aparente es un parámetro importante para los suministros de combustibles en base al volumen. Permite estimar las necesidades de espacio de almacenamiento y transporte del biocombustible.



Fotografía 8. Contenedor estandarizado.

4.1.10 Determinación de la durabilidad mecánica de pellets (UNE-EN 15210-1:2010).

Esta norma solo se aplica a biocombustibles en forma de pellets o briquetas (en su versión 15210-2). La muestra de ensayo se somete a golpes controlados mediante la colisión de los pellets entre ellos mismos y contra las paredes de una cámara de ensayo rotatoria definida. La durabilidad se calcula a partir de la masa de la muestra que queda después de la separación de las partículas finas erosionadas y rotas.

Con este parámetro se puede medir la calidad de los pellets respecto a los golpes y/o abrasión como consecuencia de los procesos de manejo y transporte.



Fotografía 9. Durabilímetro IDURA-01.

4.1.11 Determinación de la distribución granulométrica (UNE-EN 15149-1:2011 y UNE-EN 15149-2:2011).

La muestra es sometida a un cribado a través de tamices que se mueven en un plano horizontal, clasificando las partículas en clases de tamaño decreciente por medios mecánicos.

Es un parámetro que proporciona información sobre el transporte y el almacenamiento del biocombustible. Además, es importante tenerlo en cuenta en aparatos de calefacción que funcionen con sistemas de alimentación automática en los que es importante la homogeneidad del tamaño nominal de la muestra.



Fotografía 10. Equipo de granulometría Restch AS 400.

4.1.12 Determinación de la fusibilidad (CEN/TS 15370-1:2006).

El análisis de fusibilidad o del comportamiento de cenizas se realiza cuando una pirámide o cilindro preparado con las cenizas de una biomasa es introducida en un horno con una rampa de temperatura hasta llegar a los 1500⁰C. El horno posee una cámara integrada que captura imágenes de la muestra a lo largo de la rampa. Un software automático de análisis de imagen aporta el perfil del comportamiento de las cenizas de cada muestra.

La determinación de las temperaturas de fusibilidad es interesante para la comparación de la tendencia de las cenizas de diferentes tipos y calidades de biocombustibles así como la formación de escorias o depósitos de cenizas que pueden causar problemas de corrosión y funcionamiento en los aparatos calefactores (Van Loo S & Koppejan J, 2008).

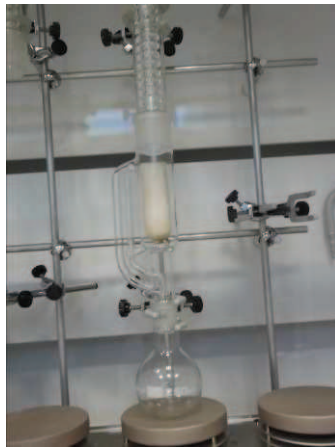


Fotografía 11. Analizador LECO AF700 789-700-100.

4.1.13 Determinación del contenido en materia grasa (UNE-EN 55030:1961 y UNE-EN ISO 659:2010).

Estas normas no se refieren a los biocombustibles sólidos, sino a la determinación del contenido graso en aceituna y en semillas. El método utilizado para este trabajo ha sido una adaptación de ambas normas para la obtención del contenido graso en los biocombustibles. La determinación se basa en una extracción soxhlet con hexano del biocombustible secado previamente.

La razón principal de estudiar este parámetro en biocombustibles como el hueso de aceituna es porque la grasa produce emisiones y problemas en la combustión. El contenido graso en el hueso de la aceituna está directamente relacionado con el contenido de los finos y, especialmente, de la pulpa.



Fotografía 12. Montaje extracción Soxhlet.

5 Biomasa del olivar.

La industria del olivar genera una variedad de residuos como la poda de olivo, el hueso de aceituna, el orujo y orujillo que son residuos que han sido usados tradicionalmente para calefacción doméstica y/o industrial en áreas rurales (Arjona *et al.*, 1999; Ollero *et al.*, 2003).

5.1 El olivar como fuente de biomasa.

Centrándose en la biomasa del olivar y los productos biomásicos objeto de estudio en esta Tesis, en Andalucía se concentra más del 30% del olivar europeo y el 60% del olivar español, lo que da idea del considerable volumen de residuos disponibles en una localización relativamente pequeña (García-Maraver *et al.*, 2012). A esta situación, hay que añadir que es la comunidad autónoma española que genera mayor cantidad de productos biomásicos como puede observarse en la Figura 12, lo que indica la importancia del olivar como fuente de biomasa a nivel nacional y regional.

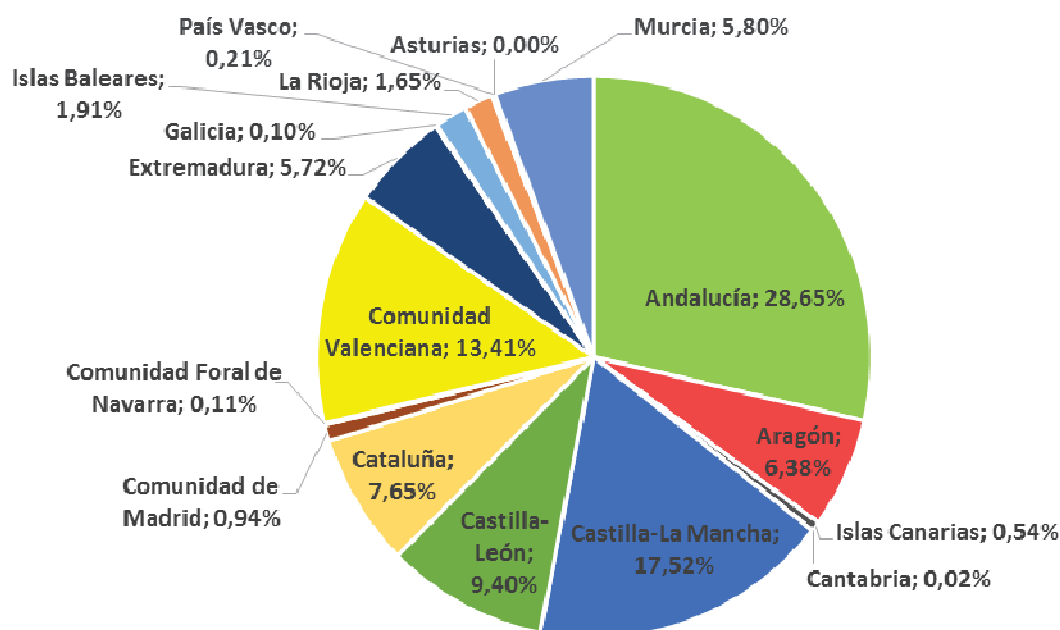
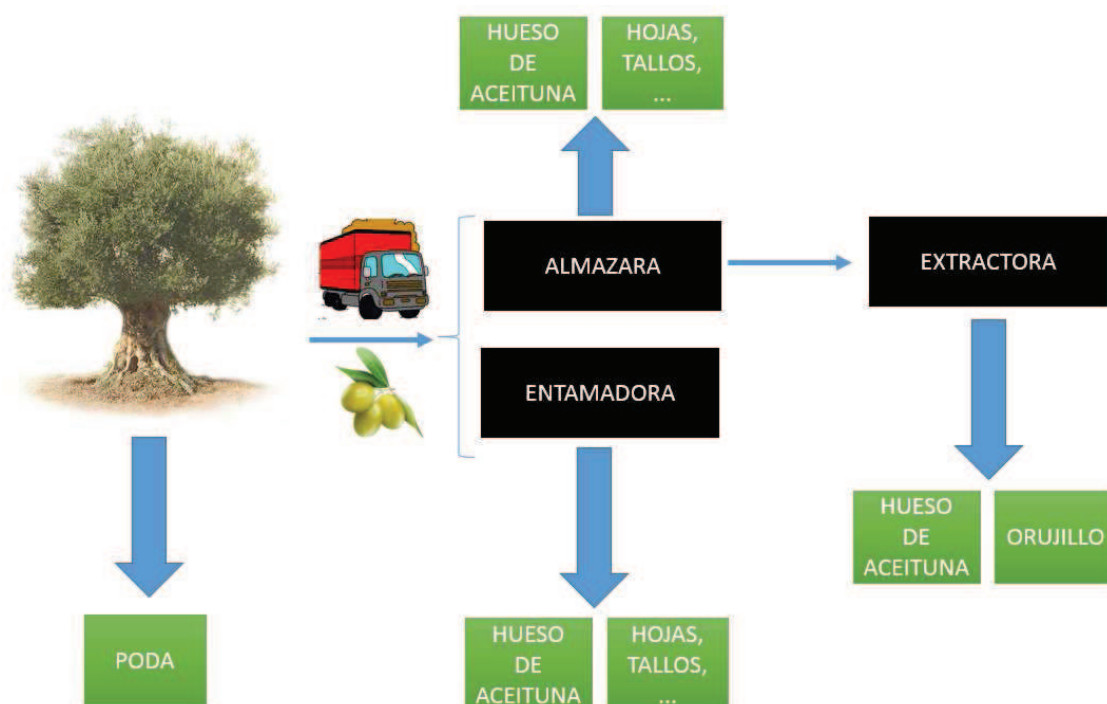


Figura 12. Ratio de producción de biomasa en España por comunidades autónomas (Rosúa & Pasadas, 2012).

Junto a los residuos derivados del propio olivo (*Olea europea*) derivados de las tareas de limpieza del mismo, la producción de aceite de oliva genera residuos agroindustriales, obtenidos en almazaras y extractoras, los cuales deben gestionarse adecuadamente para

conseguir su aprovechamiento o eliminación. Mediante una tecnología apropiada, puede obtenerse de ellos energía térmica y eléctrica. Como se observa en la Figura 13, los subproductos de la industria oleícola susceptibles de esta valorización energética son el orujillo, orujillo y hueso de aceituna, mientras que la poda es el principal residuo derivado del cultivo del árbol.

Figura 13. Tipos de residuos generados en el olivar y en las agroindustrias relacionadas (Fuente: Elaboración propia).



En Andalucía hay alrededor de 1,5 millones de hectáreas dedicadas al cultivo del olivar, produciendo una media de más de 4,65 millones de toneladas de aceitunas al año. De esta cantidad, 4,3 millones de toneladas son usadas para la producción de alrededor de 900.000 toneladas/año de aceite de oliva y el resto de aceitunas (350.000 toneladas/año), corresponden a las aceitunas de mesa (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

Se calcula que cada hectárea de olivar genera aproximadamente 0,35 toneladas de hueso de aceituna, 1,98 toneladas de orujillo y 3 toneladas de poda (hojas, rama y leña). Un resumen del potencial biomásico a partir de una hectárea del olivar puede ser observado en la Figura 14.



Figura 14. Potencial biomásico a partir de una hectárea de olivar (García-Maraver *et al.*, 2012).

Desde hace años, se está trabajando en gestionar de forma adecuada los residuos generados en el olivar a través de diferentes tecnologías en función del origen y naturaleza de cada uno de ellos, obteniendo así una valorización energética óptima. Actualmente, todo el hueso y el orujillo generado son aprovechados para la generación de energía térmica o eléctrica (de una manera no del todo eficiente), mientras que casi el 90% de la poda de olivo no tiene ningún uso y suele ser quemada por los agricultores en el campo o abandonada (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013). La quema de esta poda genera gases de efecto invernadero y problemas medioambientales (Junta de Andalucía, 2009). Estos datos quedan reflejados en la Figura 15.

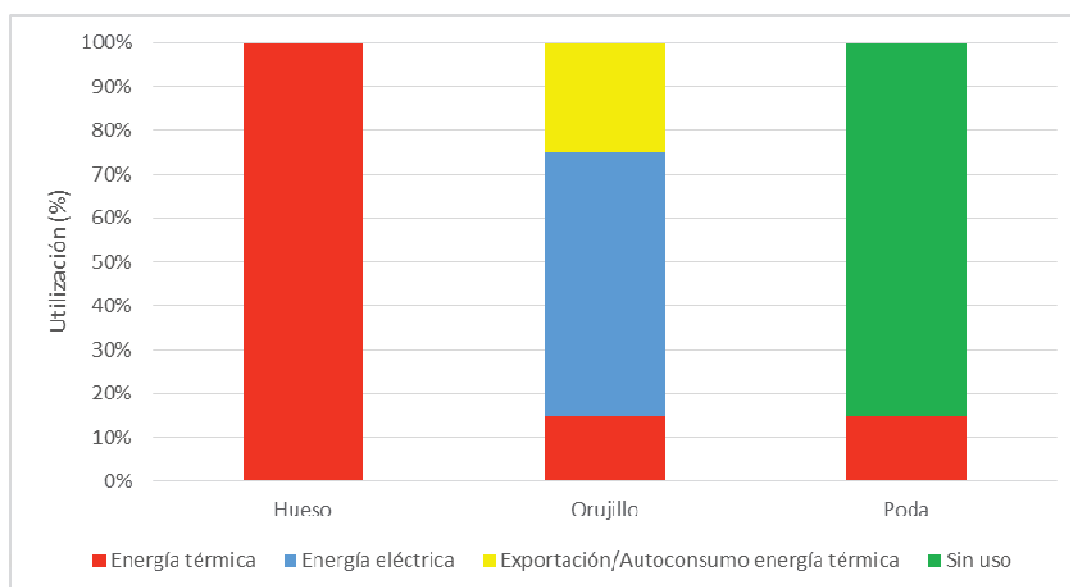


Figura 15. Aprovechamiento en Andalucía de los residuos generados en el olivar (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

Con la información aportada, junto a los planes energéticos comentados anteriormente, se puede concluir que la abundancia de recursos renovables autóctonos en la comunidad andaluza, especialmente los derivados del olivar, está permitiendo que a través de políticas activas, la generación de energía a partir de estos biocombustibles sólidos esté creciendo anualmente, aunque un mayor conocimiento y estudio de los mismos es necesario para que el aprovechamiento sea del todo eficiente, energéticamente, y viable económicamente.

5.2 Obtención de los biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar.

Como se ha comentado anteriormente, es imprescindible conocer en profundidad el potencial, el proceso de obtención y las características generales de cada uno de los biocombustibles derivados del olivar para su valoración energética y su aprovechamiento óptimo. A continuación, se van a desarrollar los procesos de obtención de los biocombustibles sólidos derivados de las principales agroindustrias del olivar, para posteriormente describir sus características y potencial.

El proceso de transformación de la aceituna y la valorización de sus subproductos pueden describirse en la actualidad como partes de un mismo ciclo integral de aprovechamiento. De esta forma, el olivar andaluz ha ido progresivamente ampliando su función tradicional alimentaria para constituirse también en proveedor de recursos energéticos. Las industrias derivadas del cultivo del olivar, y los subproductos generados susceptibles de su aprovechamiento energético son los siguientes:

- Almazaras: agroindustrias en las que se extrae el aceite de oliva a partir de la aceituna por medios físicos.
- Extractoras: obtienen aceite de orujo de oliva crudo por medios físicos o químicos a partir del orujo graso que se genera como subproducto en las almazaras.
- Entamadoras: dedicadas al procesado de la aceituna mediante fermentación o salazón para su consumo como aceituna de mesa.

En la Figura 16, se pueden observar los distintos procesos relacionados entre sí de los tres tipos de industrias junto con los productos y subproductos generados.

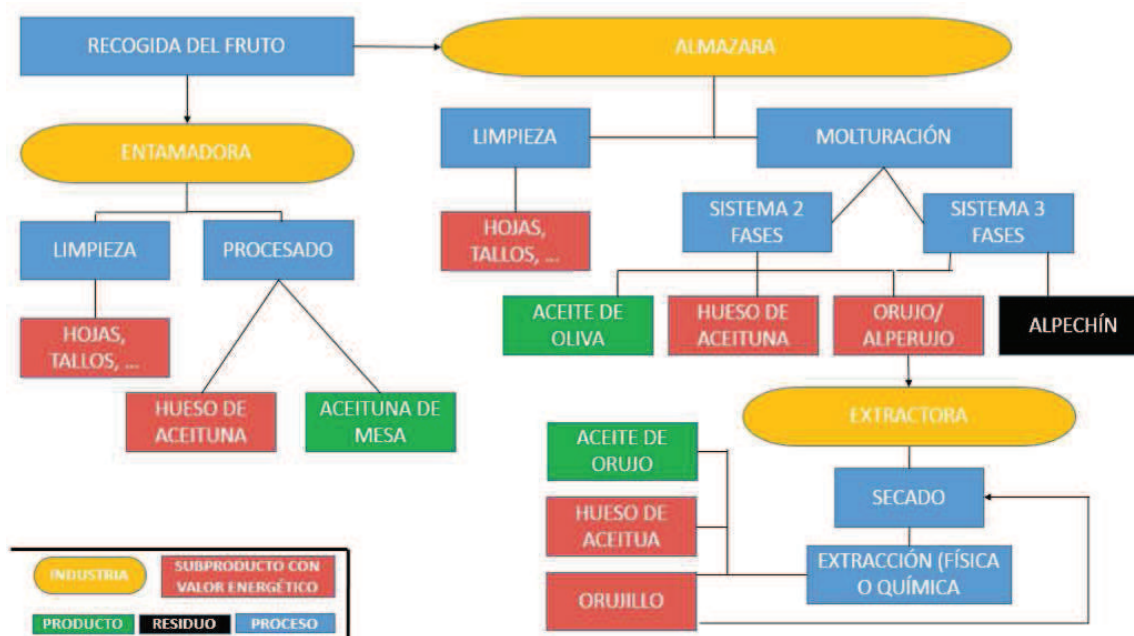


Figura 16. Esquema del ciclo integral de las empresas agroalimentarias del sector del olivar (Fuente: Elaboración propia).

A continuación, se describen brevemente los procesos productivos de cada industria (almazara, extractora y entamadora), así como los residuos generados.

5.2.1 Proceso de obtención de aceite de oliva en las almazaras y subproductos generados.

Como se observa en la Figura 17, el proceso de obtención del aceite de oliva se compone de una serie de etapas, que sin tener en cuenta la fase de limpieza, consta fundamentalmente de molienda, batido y separación de fases.



Figura 17. Proceso de elaboración del aceite de oliva y generación de subproductos en un sistema de dos fases (Fuente: Elaboración propia).

El esquema expuesto, puede variar con respecto a la separación de fases, ya que en el sector se lleva a cabo de dos formas diferentes, lo que se conoce como “sistema de 2 fases” y el “sistema de 3 fases”. Desde el punto de vista de la obtención del producto final, no se ve afectado, específicamente en temas de calidad, pero sí en cuanto a la generación de residuos y subproductos. En el sistema continuo de tres fases se obtiene una fase oleosa, que contiene el aceite junto con restos de agua y partículas sólidas finas; una fase acuosa denominada alpechín, que contiene agua, restos de aceite y algunas partículas sólidas; y una fase sólida correspondiente al orujo con restos de agua y aceite. En el sistema continuo de dos fases se obtiene la fase oleosa y un único subproducto denominado alperujo (u orujo) que incorpora los constituyentes del alpechín y que tiene una composición similar al orujo de tres fases pero con un contenido significativamente mayor en humedad (60-65%). Este sistema es el que se ha implantado de forma mayoritaria, sobre todo por la eliminación de la componente alpechín y supone un ahorro de agua y energía (Junta de Andalucía, 2010).

Para la obtención del hueso de aceituna, la maquinaria separadora de hueso y pulpa existentes en las almazaras tienen una estructura sencilla, basada en la técnica de centrifugación por diferencia de densidad, con un tamiz de 4 mm que se puede cambiar en función de las necesidades de producto y/o producción. Unos ejemplos de estas máquinas puede verse en la Fotografía 13.



Fotografía 13. Máquinas separadoras hueso-pulpa (deshuesadoras) (Ben Driss Alami, 2010).

5.2.2 Proceso de obtención de biocombustibles sólidos en las extractoras.

El aceite de orujo de oliva crudo se obtiene mediante la extracción por procedimientos físicos o químicos del aceite que contiene el orujo grasoso generado en las almazaras. En la Figura 18 se pueden observar las diferentes etapas del proceso y los biocombustibles generados en el mismo.



Figura 18. Esquema del proceso de extracción del aceite de orujo del alperujo u orujo y subproductos generados (Fuente: Elaboración propia).

5.2.3 Proceso de obtención de biocombustibles sólidos en las entamadoras.

Para la elaboración de la aceituna de mesa existen diversos métodos cuyo objetivo es eliminar el amargor natural que presenta debido a la presencia de compuestos fenólicos, principalmente oleuropeína, y lograr su conservación. El método más común por volumen procesado e importancia económica es el utilizado para obtener la denominada aceituna verde estilo español o sevillano. En este caso, el proceso productivo consta fundamentalmente de dos etapas: el “cocido” y la fermentación en salmuera. Con carácter previo, la aceituna se limpia para eliminar restos de hojas, ramas y polvo, y se lava con el fin de eliminar otros elementos que pueda llevar consigo (Junta de Andalucía, 2010).

El cocido consiste en el tratamiento de la aceituna con una solución diluida de sosa cáustica (hidróxido sódico) que tiene como fin eliminar su amargor. En este proceso se produce la hidrólisis del glucósido oleuropeína. Una vez cocida la aceituna, se lava con agua para eliminar la sosa. A continuación, la aceituna se coloca en salmuera para realizar la fermentación. La salmuera es una disolución de cloruro sódico que puede incluir azúcar, vinagre o ácido láctico, aceite y otras sustancias, y aromatizarse con diversas especias y plantas. Tras la fermentación, se realiza el clasificado de las aceitunas. En algunos casos se realiza deshuesado para la presentación de aceituna sin hueso, o deshuesado y relleno con diferentes productos para la aceituna rellena. En la Figura 19 se puede observar las diferentes etapas del aderezo de la aceituna y los biocombustibles sólidos obtenidos.



Figura 19. Esquema del proceso de obtención de las aceitunas de mesa y subproductos generados (Fuente: Elaboración propia).

En este punto, y en base a la diferencia de procesos a los que son sometidas las aceitunas en las almazaras y en las entamadoras, es importante señalar que existen diferencias significativas en las características físico-químicas entre los huesos de aceituna generadas por ambas, y en el uso que se le puede dar a los mismos.

5.3 Potencial y características de los biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar.

Después de haber definido los procesos de obtención de los biocombustibles sólidos derivados del cultivo del olivar y las industrias relacionadas, se van a desarrollar las características, potencial y principales usos de los principales subproductos de la industria del olivar, que han sido los protagonistas de los estudios llevados a cabo en esta Tesis Doctoral. Entre ellos, destaca, por su mayor utilización, el hueso de aceituna, biocombustible sólido utilizado en Andalucía, y en un importante nivel en España, para la producción de energía térmica a nivel doméstico e industrial y el cual ha sido estudiado a profundidad en las investigaciones realizadas en este trabajo. También se va a comentar el potencial y características de la poda del olivar y el orujillo, utilizados principalmente, como biocombustibles para la obtención de energía, y que han sido tenidos en cuenta en algunas de las investigaciones desarrolladas.

5.3.1 Poda del olivar.

El olivo debe ser sometido a ciertos cuidados para su mantenimiento y la optimización de su cultivo. La realización de la poda es imprescindible para el acondicionamiento de los árboles a la climatología y para elevar su productividad. Los olivos, al igual que otros frutales, requieren procesos de poda que tiendan a una mejora de la calidad de sus frutos (Pastor Muñoz-Cobo & Humanes Guillén, 2006). Los principales objetivos de esta técnica consisten en estabilizar la vegetación con la producción de frutos, disminuir las fases que no son productivas, ampliar la productividad de los olivos, retrasar su muerte y ahorrar agua del suelo. La poda de los olivos se puede realizar al final de la cosecha, desde otoño hasta primavera, aunque debería retrasarse en las zonas donde hay riesgo de heladas.

Como se comentó anteriormente en la Figura 14, una hectárea de olivar podado produce tres toneladas de biomasa residual sobre materia seca cada dos años, por lo que se puede estimar

una generación de 2.500 kg de residuos de poda de olivar por hectárea, los cuales corresponden a 0,7 toneladas de madera, 0,8 toneladas de hojas y 1,5 toneladas de rama.



Fotografía 14. Poda de olivar recogida y colocada en bolsa para su envío al laboratorio de análisis (Fundación CTAER, 2015).

El olivar destinado a aceituna de mesa debe ser podado cada año, mientras que el destinado a la obtención de aceite de oliva se poda cada dos años. Se calcula que, de media, se generan más de 2.000.000 de toneladas del residuo al año. Aun así, la contribución energética del olivar podría incrementarse solo si se valoriza adecuadamente la poda y la hoja de almazara; de esta última, hay muy pocos proyectos para su aprovechamiento óptimo, siendo principalmente fuente de extracción de compuestos antioxidantes, medicinales, etc. (Cara *et al.*, 2012; Romero-García *et al.*, 2014).

El uso energético de la poda ha estado ligado tradicionalmente al empleo de la leña como combustible doméstico. Sin embargo, durante la última década, el uso de la poda de olivo como combustible en forma de astilla ha experimentado un notable incremento debido a:

- La mejora de la retribución económica de los residuos agrícolas para generación de electricidad en el RD 661/2007 (Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007).
- La necesidad de introducir nuevas fuentes de biomasa en plantas de generación eléctrica existentes y de nueva construcción.

- Expectativas surgidas en torno a la producción de pellets para uso doméstico, que están bajo estudio por materializar debido al elevado contenido en cenizas que le confieren al pellet obtenido (García-Maraver *et al.*, 2014).

Todo ello ha contribuido a desarrollar un incipiente sector, que incluye a empresas de fabricación y distribución de maquinaria agrícola, adaptada y/o específica al procesado y acopio de biomasa en campo, a las empresas de servicios agrícolas, a comercializadoras de biomasa, y por supuesto a promotores y consultores energéticos.

La problemática actual es que este tipo de biomasa no alcanza ni el 10% de todo su potencial, y hay grandes diferencias en cuanto a zonas geográficas, que determina que en algunas comarcas su aprovechamiento sea inexistente. Esto se debe a que su desarrollo depende de la demanda y el consumo que de ella se realice, y en la actualidad, este consumo está ligado casi exclusivamente a las plantas de generación eléctrica con biomasa, por lo que en aquellas zonas donde no hay posibilidad de venta, la quema y el aporte al suelo siguen siendo las únicas opciones del agricultor. La eliminación en los terrenos de cultivos por incineración conlleva inconvenientes tales como propagación de plagas, mineralización del suelo, contaminación atmosférica, incremento de los riesgos de incendios y desprendimiento inútil de dióxido de carbono (Requejo, 2012). En muy pocos casos, las ramas finas se aprovechan incorporándolas al suelo tras su picado. Esta práctica se desarrolla con el doble objetivo de elevar el nivel de materia orgánica del suelo, contribuyendo a mejorar las características estructurales y liberando elementos nutritivos tras un lento proceso de mineralización. Sin embargo, la descomposición es muy lenta y su presencia en el suelo es muy prolongada, lo que puede incrementar algunos problemas fitosanitarios y, sobre todo, tiene un coste mayor que la incineración (López *et al.*, 2000; Arrigo *et al.*, 2005).

Respecto al campo de las energías renovables y los biocombustibles, existen fundamentalmente dos vías para el aprovechamiento de los residuos de poda del olivar: conversión termoquímica y conversión bioquímica (Rodríguez *et al.*, 2010).

Los procesos de conversión termoquímica más habituales para esta biomasa de tipo lignocelulósico son la combustión, la gasificación y la pirólisis. Este tipo de procesos forman parte de tecnologías basadas en el aprovechamiento integral de la biomasa lignocelulósica, ya que se persigue un aprovechamiento global sin separación de sus componentes.

Por otro lado, el concepto de “Biorrefinería” está cada vez más unido al residuo de la poda del olivar ya que es cada vez más habitual la utilización de biomasa lignocelulósica como

materia prima de carácter renovable para obtener combustibles y diversos productos químicos. El origen del concepto de Biorrefinería es relativamente reciente; data del año 1981, en el que el concepto de “Forest Refinery” fue definido como aquella biomasa lignocelulósica en forma de madera que puede ser fraccionada y convertida en otros productos de valor añadido (Myrely *et al.*, 1981). En la actualidad, cobra especial importancia la biorrefinería de materiales lignocelulósicos, como el de la poda del olivar, también denominada de segunda generación, al usar biomasa vegetal de bajo coste con pequeña importancia comercial. Se pretende aprovechar todas las fracciones que procedan de la misma, obteniendo combustibles (como bioetanol o biodiesel) y diversos productos químicos de interés comercial (productos para cosmética, alimentación, farmacia, polifenoles, etc.), produciéndose una valorización máxima de la biomasa y una minimización en la producción de residuos. Este tipo de biorrefinería se propone como una tecnología interesante de gran aplicación en el futuro, ya que además del bajo coste de adquisición de las materias primas, ofrece la producción de una amplia variedad de productos. Actualmente, las dificultades que se presentan son debidas a inconvenientes tecnológicos y al aprovechamiento de la lignina (Requejo, 2012; Toledano *et al.*, 2013; Romero-García *et al.*, 2014).

A continuación, se pueden observar en la Tabla 19, las características físico-químicas de la poda (ramón más hojas), la hoja y la madera de olivo. Como puede observarse, la fracción de madera es la que tiene las propiedades óptimas para la combustión, debido a su menor proporción en cenizas y elementos corrosivos, por lo que un mayor número de estudios son necesarios para optimizar la limpieza y separación de la poda del olivar y así obtener un biocombustible de unas características apropiadas.

Tabla 19. Características físico-químicas de las distintas fracciones que comprenden el cultivo del olivar. Todos los datos son expresados en base seca menos el cloro y la humedad (García, 2013).

Parámetro	Hojas de olivo	Poda de olivo	Madera de olivo
Humedad (%)	11,02	10,89	7,42
Cenizas (%)	14,17	5,50	1,43
Volátiles (%)	63,74	79,80	90,15
PCS (MJ/kg)	19,64	18,20	17,53
PCI (MJ/kg)	18,01	16,55	16,06
Carbono (%)	45,71	47,12	46,49
Hidrógeno (%)	6,66	6,82	6,77
Nitrógeno (%)	1,56	1,11	0,32
Azufre (%)	0,11	0,05	0,00
Cloro (%) (como se recibe)	0,03	0,02	0,01
Al ₂ O ₃ (%)	5,37	0,56	0,27
CaO (%)	38,57	59,23	52,15
Fe ₂ O ₃ (%)	3,53	0,69	0,77
MgO (%)	3,69	3,85	2,14
P ₂ O ₅ (%)	2,60	3,46	3,00
K ₂ O (%)	5,12	8,54	18,44
SiO ₂ (%)	15,14	1,72	0,81
Na ₂ O (%)	0,21	0,14	0,09
TiO ₂ (%)	0,45	0,06	0,02

5.3.2 Hueso de aceituna.

Como ya se ha explicado anteriormente, el hueso de aceituna es un residuo obtenido en la industria del aceite de oliva y orujo, así como en la industria del aderezo de la aceituna de mesa, que puede ser valorizado y aprovechado como biocombustible sólido, entre otros usos. Los últimos datos oficiales a nivel mundial son de la campaña 2012/2013, donde se obtuvieron 2.401.500 toneladas de aceite de oliva (fue una campaña mala, ya que la anterior se consiguieron 3.321.000 toneladas) y 2.512.500 toneladas de aceituna de mesa (International Olive Oil Council, 2015). No existen datos oficiales a nivel mundial sobre potencial de hueso de aceituna, pero si se consideran que en el mundo hay algo más de 10 millones de ha de olivar (FAOSTAT, 2015), se puede calcular que al año se generarán entre 3,5 y 4,5 millones de toneladas de hueso de aceituna.

La aceituna es el fruto carnoso del olivo que esencialmente consta de tres partes: epicarpio, mesocarpio y endocarpio, como se puede ver en la Figura 20.

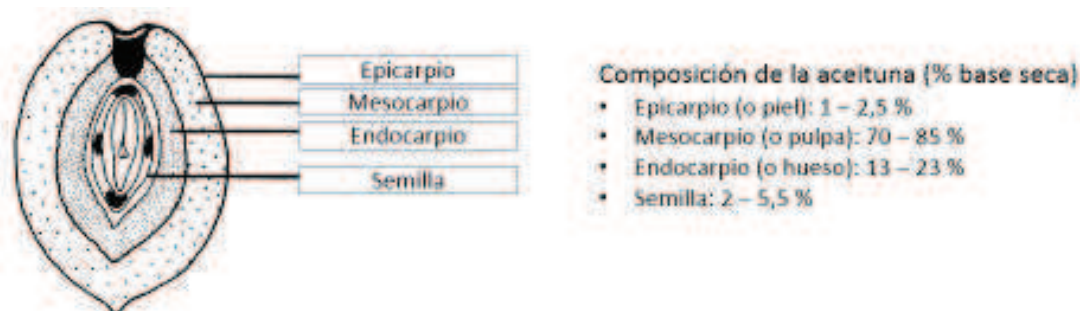


Figura 20. Sección transversal y composición física de la aceituna (Maymione *et al.*, 1961; Niaounakis & Halvadakis, 2006).

El epicarpio (piel o epidermis) está recubierto con ceras y permanece verde en su fase de crecimiento y se vuelve morado y marrón o negro cuando madura según la variedad. El mesocarpio (pulpa) tiene bajo contenido en azúcares (3 - 7,5%) y alto contenido graso (15 - 30%) que varía también según la variedad de aceituna y el grado de madurez. El endocarpio (hueso) es un material lignocelulósico, con hemicelulosa, celulosa y lignina como componentes principales. El hueso encierra la semilla que representa alrededor 3% del peso de la aceituna y contiene entre el 2 y el 4% del aceite total del fruto (Niaounakis & Halvadakis, 2006). Las composiciones químicas del hueso de aceituna y de la semilla se muestran en la Tabla 20. Como puede verse, la fibra es un componente mayoritario tanto en el hueso como en la semilla. Por otro lado, el principal componente en el hueso es la celulosa, mientras que la hemicelulosa es en la semilla.

Tabla 20. Composición química del hueso de aceituna y su semilla (Heredia-Moreno *et al.*, 1987; Matos *et al.*, 2010).

Componente (% base seca)	Hueso de aceituna	Semilla
Humedad	9,79	9,98
Grasa	5,53	1,01
Proteína	3,20	1,29
Azúcares libres	0,48	0,36
Fibra con detergente neutro (NDF)	80,1	89,4
Fibra con detergente ácido (ADF)	58,2	62,6
Celulosa	29,79 – 37,46	2,36 – 3,91
Hemicelulosa	21,45 – 27,64	4,02 – 8,95
Lignina	20,63 – 26,16	2,19 – 4,60
Cenizas	0,01 – 0,68	0,03 – 0,13

La mayor parte del hueso de aceituna se obtiene a partir del deshuesado en las almazaras como se explicó anteriormente. Actualmente, para su uso como biocombustible sólido en España, se calcula que su potencial puede ser de alrededor de unas 30,000 toneladas por año proveniente de aceituna de aderezo y entre 350,000 – 450,000 toneladas por año (varía en función de las condiciones climatológicas durante la temporada) proveniente de almazaras o extractoras (Rodríguez *et al.*, 2008; Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).



Fotografía 15. Separación de hueso de aceituna en almazara (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).

El hueso de aceituna es un biocombustible de unas características físico-químicas excelentes comparables con las de otros biocombustibles tradicionalmente usados, como el pellet de pino. Es muy adecuado para usos térmicos, tanto en el sector industrial como doméstico y residencial, debido a su buen manejo y humos generados, las bajas emisiones de partículas en su combustión y sus condiciones inodoras. Tradicionalmente se ha utilizado en calderas de industrias del olivar, tanto almazaras como extractoras, así como en otros sectores como el cerámico, granjas, etc. En la actualidad, su importancia en el sector doméstico y residencial es relevante para el suministro de agua caliente sanitaria y calefacción.

El aumento en el uso del hueso de aceituna en calderas de tipo doméstico conlleva el incremento de empresas distribuidoras de hueso de aceituna que conectan el hueso generado en las almazaras con el usuario final. La investigación, así como las necesidades de los usuarios de calderas domésticas, ha conducido a la creación de empresas (en mucho caso son las mismas empresas distribuidoras) que realizan operaciones industriales de secado y limpieza del hueso de aceituna para obtener un biocombustible sólido de unas condiciones óptimas, para la posterior

generación de energía térmica en calderas más exigentes sobre las características físicas y químicas de este material.

➤ **Limpieza y tratamiento del hueso de aceituna a escala industrial.**

Los procesos de secado y limpieza generan dos tipos de residuos específicos de estos procesos. Por un lado, tenemos la pulpa o pellejo, que son restos de la propia aceituna, y por otro lado, las partículas finas, que son huesos de menor tamaño y polvo. Ambos residuos son separados mediante procesos de soplado y tamizado del biocombustible, ya que son perjudiciales en los procesos de combustión al tener altos niveles de contenido graso, cenizas, cloro, azufre y macroelementos, los cuales pueden producir problemas de corrosión, deposición y emisiones en los aparatos calefactores (Artículo V de esta Tesis Doctoral).

En la Tabla 21, se pueden observar las características fisico-químicas de un hueso de aceituna antes y después de someterlo a procesos industriales de limpieza como los de la Fotografía 16. Como puede observarse en la tabla, elementos perjudiciales como cenizas, cloro, nitrógeno y algunos macroelementos (potasio, magnesio y fósforo), son reducidos sobre un 30% tras los procesos de limpieza, y elementos como azufre, aluminio y calcio decrecen alrededor de un 20% en el mismo proceso. Al mismo tiempo, es significativo la reducción en un 60% del contenido graso que está mayoritariamente contenido en la pulpa. Estos datos indican la gran importancia de la limpieza del hueso de aceituna, y justifican la proliferación de industrias intermedias que se dedican a estos tratamientos.

Las investigaciones más relevantes que se han realizado en el campo de la limpieza de este material pueden ser encontrados en los artículos científicos redactados durante la elaboración de esta Tesis Doctoral.



Fotografía 16. Hueso de aceituna sucio (izquierda) y hueso de aceituna limpio después de tratamientos de limpieza y secado (derecha) (Fundación CTAER, 2015).

Tabla 21. Características físico-químicas de un hueso sucio, con pulpa y finos, y el mismo hueso después de su limpieza. Todos los parámetros son expresados en base seca, excepto densidad de pila y humedad (Datos tomados del artículo V de esta Tesis Doctoral).

Parámetro	Hueso de aceituna sucio	Hueso de aceituna limpio
Humedad (%)	19,76	18,87
Cenizas (%)	0,78	0,55
Volátiles (%)	83,86	83,96
PCS (MJ/kg)	21,09	20,69
PCI (MJ/kg)	19,79	19,45
Carbono (%)	52,3	52,0
Hidrógeno (%)	6,0	5,7
Nitrógeno (%)	0,19	0,14
Azufre (%)	0,023	0,018
Oxígeno (%)	40,6	41,7
Cloro (mg/kg)	303	200
Densidad de pila (kg/m ³) (como se recibe)	721,5	764,2
Contenido graso (%)	1,13	0,32
Aluminio (mg/kg)	8,52	3,23
Bario (mg/kg)	1,06	1,08
Calcio (mg/kg)	752,42	590,18
Hierro (mg/kg)	0	0
Magnesio (mg/kg)	103,25	70,41
Fósforo (mg/kg)	133,06	86,00
Potasio (mg/kg)	1.989,97	1.294,85
Silicio (mg/kg)	0	0
Sodio (mg/kg)	14,90	12,88
Titanio (mg/kg)	5,32	2,69

➤ **Hueso proveniente de aceituna de aderezo.**

Ya se explicó anteriormente que una de las industrias que generan este residuo son las entamadoras en el deshuesado de la aceituna de mesa. Este hueso representa en España entre el 6 y el 8% del total de hueso de aceituna generado (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013). Aunque sea el mismo material, la diferencia en el proceso de obtención de la aceituna de aderezo al del aceite de oliva, genera algunas diferencias físicas y químicas significativas en el hueso de aceituna, lo que determina el uso final de este tipo de biocombustible.

Como se observa en la Fotografía 17, el hueso proveniente de aceituna de aderezo suele tener una granulometría mayor y no suele tener restos de pulpa ni finos.



Fotografía 17. Hueso de aceituna proveniente de entamadora (Fundación CTAER, 2015).

Aunque sus características físicas (granulometría más parecida al pellet) sean mejores para la combustión que las del hueso proveniente de la industria del aceite de oliva, sus características químicas pueden generar problemas de corrosión. Aunque en muchos parámetros, ambos tipos de hueso son muy similares como puede verse en la Tabla 22, los altos contenidos del hueso de entamadora en sodio, y especialmente de cloro, pueden producir procesos de corrosión en los aparatos calefactores menos robustos, dejando este tipo de biocombustible apto solamente a calderas industriales y equipos menos susceptibles a este tipo de procesos corrosivos.

La presencia de álcalis (Na, K, Ca, Mg,..) en las cenizas producen una bajada del punto de fusión de las mismas o más concretamente aumentan el ablandamiento de las cenizas. El alto porcentaje de cloro que se encuentra en algunas biomásas, actúa como facilitador en reacciones entre estos álcalis y elementos como el silicio, dando lugar a la formación de sales de cloro, que tienen bajos puntos de fusión. Así es fácil encontrar depósitos y escorias que producen procesos corrosivos en los equipos de combustión a temperaturas relativamente bajas (Jenkins *et al.*, 1996; Llorente *et al.*, 2006).

En base a estas premisas y al contenido en cloro, se puede decir que las biomásas por debajo del 0,2% de cloro se consideran que tienen una tendencia baja de producir corrosión, entre 0,2 y 0,3% una tendencia media y por encima del 0,3% una tendencia alta (Pronobis, 2005; Tortosa Masiá *et al.*, 2007). Así, el hueso de almazara se puede decir que tiene una baja tendencia a producir corrosión, mientras que el hueso proveniente de entamadora tiene una tendencia media o alta según este criterio.

Tabla 22. Características físico-químicas de un hueso proveniente de una entamadora y un hueso limpio proveniente de almazara (el mismo hueso utilizado en la Tabla 21). Todos los parámetros son expresados en base seca excepto humedad (Datos tomados del artículo V de esta Tesis Doctoral).

Parámetro	Hueso de aceituna proveniente de entamadora	Hueso de aceituna limpio proveniente de almazara
Humedad (%)	21,04	18,87
Cenizas (%)	0,74	0,55
Volátiles (%)	81,22	83,96
PCS (MJ/kg)	20,40	20,69
PCI (MJ/kg)	19,13	19,45
Carbono (%)	51,1	52,0
Hidrógeno (%)	5,8	5,7
Nitrógeno (%)	0,20	0,14
Azufre (%)	0,019	0,018
Oxígeno (%)	41,9	41,7
Cloro (mg/kg)	2248	200
Contenido graso (%)	0,07	0,32
Aluminio (mg/kg)	1,62	3,23
Bario (mg/kg)	1,08	1,08
Calcio (mg/kg)	606,85	590,18
Hierro (mg/kg)	0	0
Magnesio (mg/kg)	30,75	70,41
Fósforo (mg/kg)	53,94	86,00
Potasio (mg/kg)	169,92	1.294,85
Silicio (mg/kg)	0	0
Sodio (mg/kg)	2178,73	12,88
Titanio (mg/kg)	3,24	2,69

➤ **Otros usos no energéticos del hueso de aceituna.**

Debido al elevado porcentaje que representa el hueso con respecto al total del fruto (entre el 18 y el 23%), su aprovechamiento, y no solo el energético, ha despertado la atención de muchos investigadores en los últimos años.

Hace mucho tiempo atrás, la composición química del hueso de aceituna empezó a ser objeto de investigación. Numerosos estudios se han realizado sobre su grasa (Mingo & Romero,

1953), proteínas (Fernández Díez, 1961), azúcares, polioles y oligosacáridos (Rivas, 1983), así como su contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina (Heredia-Moreno *et al.*, 1987; Matos *et al.*, 2010). Estudios realizados han demostrado que los compuestos fenólicos presentes en la fracción acuosa de diversos materiales lignocelulósicos, entre ellos, el hueso de aceituna, sometidos a una hidrólisis son los ácidos vainílico, p-cumárico, ferúlico y siringaldehído, compuestos de gran valor para la industria alimentaria, y los ácidos siríngico, p-hidroxibenzoico, y alcohol coniferílico, con alto valor en la industria química y farmacéutica (Marchal *et al.*, 1992). Otros autores también investigaron sobre los glúcidos fenólicos de la semilla de la aceituna, elementos de gran valor en la industria farmacéutica y de medicina natural (Maestro-Durán *et al.*, 1994). Posteriormente, más investigaciones demostraron que una autohidrólisis del hueso de aceituna genera compuestos de degradación de lignina como furfural e hidroximetilfurfural, utilizados en la síntesis industrial de polímeros, y la degradación final de lignina en tirosol y hidroxitirosol, que se utilizan ampliamente como antioxidantes (Fernández-Bolaños *et al.*, 1998, 1999, 2001; Cuevas *et al.*, 2009).

Un resumen de las investigaciones realizadas con el hueso de aceituna para usos no energéticos es mostrado en la Tabla 23, observándose la importancia y el valor que tiene este residuo del olivar.

Tabla 23. Investigaciones y usos actuales o futuros del hueso de aceituna y su semilla.

Aplicación	Pretratamiento	Producto obtenido	Sector aplicación	Referencias
Combustión	Secado	Energía eléctrica o térmica	Doméstico e industrial	(Arvanityannis <i>et al.</i> , 2007)
Carbón activado	Pirólisis	Carbón activado	Alimentación, química, petrolífera, nuclear, minería y farmacológica	(El-Sheikh <i>et al.</i> , 2004; Stavropoulos & Zabaniotou, 2005; Martínez <i>et al.</i> , 2006; Ubago-Pérez <i>et al.</i> , 2006)
Bio-oil	Pirólisis	Producción de biocombustible	Amplia gama de sectores	(Pütün <i>et al.</i> , 2005)
Aceite de oliva de la semilla	Extracción-separación	Aceite de oliva	Alimentación, farmacología y cosmética	(Ranalli <i>et al.</i> , 2002a, 2002b; Luaces <i>et al.</i> , 2003)
Furfural	Hidrólisis ácida	Furfural	Diversos campos de industria como disolvente	(Montané <i>et al.</i> , 2002)
Relleno de plástico	Molienda	Materiales compuestos	Plásticos y construcción	(Siracusa <i>et al.</i> , 2001)
Cosmética	Molienda	Productos de cosmética	Cosmética	(Mohammadi <i>et al.</i> , 2005)
Biosorción	Molienda	Hueso granulado	Metalurgia y alimentación	(Blázquez <i>et al.</i> , 2005; Fiol <i>et al.</i> , 2006; Calero <i>et al.</i> , 2009; Ben Driss Alami, 2010)
Alimentación animal	Molienda	Pienso animal	Alimentación	(Carraro <i>et al.</i> , 2010)
Resinas	Pirólisis o licuefacción	Fenol-formaldehído	Electroquímicas	(Tejeda-Ricardez <i>et al.</i> , 2003; Theodoropoulou <i>et al.</i> , 2004)
Fraccionamiento	Fraccionamiento	Fenoles solubles, hemicelulosa, lignina y celulosa	Alimentación, cosmética, farmacéutica	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2008)
Torrefacción	Torrefacción	Biomasa torrefactada	Industrial	(San Miguel & Sanginés, 2013)

5.3.3 Orujillo.

Finalmente, el orujillo es el subproducto que se produce en las extractoras como resultado de los procesos de secado y extracción del orujo graso. Su fracción seca está compuesta por piel (15-30%), hueso (30-45%) y sólidos finos de pulpa (30-50%). Posee un porcentaje de humedad que varía entre el 9% y el 12% y un poder calorífico en torno a 4.100 kcal/kg en base seca, lo que le confiere un elevado valor como combustible. Parte del orujillo es consumido por las propias extractoras y el resto se consume en las plantas de generación de energía eléctrica alimentadas con biomasa. De los residuos del olivar, se considera que es la única fuente de biomasa que sí es aprovechada con fines térmicos de una manera global y es destinado en su gran parte a la generación de energía eléctrica en plantas con tecnología de combustión. Se calcula que el potencial generado en Andalucía, en toneladas por año, son 2.489.991,37, de los cuales, 948.162,95 se producen en provincia en Jaén (La Cal, 2013). En algunos casos, este subproducto se ha exportado a otros países (Agencia Andaluza de la Energía (AAE), 2013).



Fotografía 18. Parque de almacenamiento de orujillo en planta de generación de energía eléctrica con biomasa (La Cal, 2013).

Las propiedades físico-químicas de este residuo como biocombustible sólido son mostradas en la Tabla 24:

Tabla 24. Características físico-químicas de 47 muestras de orujillo analizadas. Todos los parámetros son expresados en base seca excepto humedad y densidad de pila (Fundación CTAER, 2015).

Parámetro	Máximo	Mínimo	Valor medio
Humedad (%)	22,81	6,04	11,41
Cenizas (%)	16,05	6,42	9,99
Volátiles (%)	82,34	68,22	73,07
PCS (MJ/kg)	22,14	18,73	20,24
PCI (MJ/kg)	20,73	17,57	18,98
Carbono (%)	53,67	46,30	49,48
Hidrógeno (%)	6,57	5,29	5,88
Nitrógeno (%)	1,90	0,87	1,44
Azufre (%)	0,203	0,064	0,137
Cloro (%)	1,31	0,12	0,33
Densidad de pila (kg/m ³) (como se recibe)	754,9	610,3	683,2
Aluminio (mg/kg)	4538,8	512,7	1401,7
Bario (mg/kg)	45,2	11,3	20,6
Calcio (mg/kg)	24516,6	3253,5	8226,5
Hierro (mg/kg)	2579,1	618,8	1325,5
Magnesio (mg/kg)	5675,1	1913,9	3035,9
Fósforo (mg/kg)	2035,4	1093,9	1707,2
Potasio (mg/kg)	26761,8	13070,2	21572,2
Silicio (mg/kg)	20282,7	3110,1	7221,6
Sodio (mg/kg)	9193,6	134,1	1408,2
Titanio (mg/kg)	792,9	96,9	278,3

Como se puede desprender de la anterior tabla, el orujillo posee un alto poder calorífico, cercano al que posee el hueso de aceituna o la poda del olivar y una baja humedad. Sin embargo, el alto contenido en cenizas, cloro y macroelementos, lo convierten en un biocombustible no apto para los equipos de combustión del sector doméstico. De ahí que el uso del mismo se centre principalmente en el sector industrial, donde las calderas son más robustas y menos susceptibles a fenómenos de corrosión. Aun así, a partir de los datos anteriores, se puede observar que existe una gran variabilidad en los parámetros energéticos mostrados entre distintas muestras de orujillo, por lo que su análisis físico-químico sería necesario antes de su combustión, para obtener la mayor eficiencia posible en este proceso. Esta circunstancia, hoy en

día, no se suele llevar a cabo en el sector, debido fundamentalmente a la gran cantidad de biocombustible que se utiliza para autoconsumo.

Por último, es importante señalar, que muchos trabajos señalan el orujillo como una alternativa a considerar, desde el punto de vista económico, en la generación de electricidad en plantas de pequeña potencia por medio de la gasificación. El orujillo es una biomasa para la que, debido a su elevado contenido en potasio, los problemas de fluidización pueden resultar importantes para la operación en instalaciones basadas en tecnologías de lecho fluidizado (Visser & Kiel, 2001; Arvelakis *et al.*, 2003). Existen algunos trabajos en la bibliografía en los que se gasifica orujillo en una tecnología de lecho fluidizado, tanto circulante (García-Ibañez *et al.*, 2001, 2004), como burbujeante (Corella *et al.*, 2004; Gómez-Barea *et al.*, 2005), si bien éstos no están enfocados hacia una operación de larga duración, libre de problemas para evaluar la viabilidad a escala industrial de la gasificación de orujillo sin tratar (Campoy, 2009).

5.4 Caracterización de los parámetros físico-químicos de calidad de los biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar.

Ya se ha visto en apartados anteriores la caracterización de las propiedades físico-químicas que asegura la calidad de los biocombustibles sólidos. Así mismo, se ha explicado el potencial, y uso de los principales residuos del olivar para la obtención de energía térmica. En este apartado se va a desarrollar los temas relacionados a la calidad de estos biocombustibles de forma específica y la situación del aseguramiento de la misma.

El hueso de aceituna, principal residuo derivado del olivar para la obtención de energía térmica en el sector doméstico, se lleva utilizando desde hace mucho tiempo aunque sin controlar sus parámetros físico-químicos ni tener un criterio claro de calidad que poder ofrecer al consumidor de biomasa. Esta situación ha promovido que en regiones andaluzas, la fama del mismo se haya dañado durante décadas, debido a los problemas que se generaban en su utilización. El principal problema existente es que el hueso generado en las almazaras era directamente consumido en la combustión, sin prácticamente ningún tratamiento, solamente en ocasiones, era el propio usuario de equipos de calefacción doméstico quien compraba hueso de aceituna y lo dejaba secar a la intemperie en verano, removiendo el silo de vez en cuando, con el objetivo de disminuir la humedad del mismo. Este bajo o nulo control de calidad provocaba grandes problemas en a la hora de quemar el biocombustible en equipos de calefacción doméstica, provocando la formación de escorias, grandes cantidades de cenizas, rendimientos bajos de la combustión y procesos corrosivos. Este bajo o nulo control de calidad provocaba

grandes problemas en a la hora de quemar el biocombustible en equipos de calefacción doméstica, provocando la formación de escorias, grandes cantidades de cenizas, rendimientos bajos de la combustión y procesos corrosivos. Aun así, en 2012, al comenzar esta Tesis Doctoral, solamente una empresa en el territorio andaluz, realizaba esta actividad de secado y limpieza. Debido a esta situación, y en base a los resultados derivados de esta Tesis Doctoral, empresarios tanto del sector de la biomasa, como de otros sectores diversos, se dieron cuenta de la necesidad de realizar procesos industriales de secado y limpieza del hueso, creando empresas de tratamiento de esta biomasa, que a su vez suelen distribuir la misma.

Viendo la necesidad de tener unos criterios que aseguraran la calidad del biocombustible, el comité técnico de biocombustibles sólidos AENOR (CTN 164 Biocombustibles Sólidos), aprovechando algunos de los resultados obtenidos por publicaciones derivadas de esta Tesis Doctoral, y el proyecto BIOMASUD (AVEBIOM, 2014), elaboró a finales de 2014 la norma UNE 164003:2014 “*Biocombustibles Sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Hueso de aceituna*”, cuyo objetivo es determinar las clases de calidad del combustible y las especificaciones del hueso de aceituna (AENOR, 2014b). Esta norma oficial, de ámbito nacional, clasifica el hueso de aceituna proveniente de almazara o extractora (excluye al hueso proveniente de entamadora), en tres clases, según sus propiedades físico-químicas, como puede verse en la Tabla 25.

Tabla 25. Especificación del hueso de aceituna (AENOR, 2014b).

Propiedad/Método de análisis		Unidades	A1	A2	B
Tamaño de partícula, UNE-EN 15149-1	Finos, F < 1 mm	% en masa, según se recibe	< 1	< 1	< 3
	Finos, F < 2 mm	% en masa, según se recibe	< 15	< 15	< 25
	Tamaño nominal superior	mm	< 8	< 8	< 8
Contenido en pellejo, UNE-EN ISO 658		% en masa, según se recibe	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 3,0
Contenido en aceite, UNE-EN ISO 659		% en masa base seca	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5
Humedad, M, UNE-EN 14774-1, UNE-EN 14772-2		% en masa, según se recibe, base húmeda	M12 ≤ 12	M12 ≤ 12	M16 ≤ 16
Cenizas, A, UNE-EN 14775		% en masa base seca	A0.7 ≤ 0,7	A1.0 ≤ 1,0	A1.5 ≤ 1,5
Poder calorífico neto, Q, UNE-EN 14918		MJ/kg o kWh/kg según se recibe	Q15.7 ≥ 15,7 o Q4.4 ≥ 4,4	Q15.7 ≥ 15,7 o Q4.4 ≥ 4,4	Q14.9 ≥ 14,9 o Q4.1 ≥ 4,1
Densidad a granel, BD, UNE-EN 15103		kg/m ³ según se recibe	BD700 ≥ 7000	BD650 ≥ 650	BD600 ≥ 600
Nitrógeno, N, UNE-EN 15104		% en masa base seca	N0.3 ≤ 0,3	N0.4 ≤ 0,4	N0.6 ≤ 0,6
Azufre, S, UNE-EN 15289		% en masa base seca	S0.03 ≤ 0,03	S0.04 ≤ 0,04	S0.05 ≤ 0,05
Cloro, Cl, UNE-EN 15289		% en masa base seca	Cl0.03 ≤ 0,03	Cl0.04 ≤ 0,04	Cl0.05 ≤ 0,05
Arsénico, As, UNE-EN 15297		mg/kg base seca	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
Cadmio, Cd, UNE-EN 15297		mg/kg base seca	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0
Cromo, Cr, UNE-EN 15297		mg/kg base seca	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Cobre, Cu, UNE-EN 15297		mg/kg base seca	≤ 15	≤ 15	≤ 15
Plomo, Pb, UNE-EN 15297		mg/kg base seca	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Mercurio, Hg, UNE-EN 15297		mg/kg base seca	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
Níquel, Ni, UNE-EN 15297		mg/kg base seca	≤ 15	≤ 15	≤ 15
Zinc, Zn, UNE-EN 15297		mg/kg base seca	≤ 20	≤ 20	≤ 20

Si nos fijamos en otro de los residuos del olivar, como es el orujillo, no existe ninguna norma oficial que sirva para el aseguramiento de la calidad del mismo. Esta ausencia es debida a que una gran parte de este residuo es destinado al autoconsumo de las empresas que lo generan y que además, no se considera un biocombustible adecuado para la obtención de energía térmica en el sector doméstico debido a sus características físico-químicas. Aun así, debido a la sensibilización y el aumento de la preocupación por la certificación de la calidad de los biocombustibles sólidos por parte de las instituciones públicas, entidades certificadoras y el propio sector, cabría esperar el desarrollo de una norma de aseguramiento de calidad del orujillo

similar parecida a las recientes normas de hueso de aceituna y de cáscaras de frutos elaboradas en 2014.

Respecto a los residuos generados por el propio olivo, la situación es diferente. Existen normas de calidad a nivel europeo que se pueden aplicar a los pellets, astillas y leña (Tabla 26, Tabla 27, y Tabla 28) obtenidos a partir de los residuos generados por el árbol. Si es verdad, que algunas de estas normas son bastantes restrictivas, por lo que un pellet de poda de olivo, puede quedar fácilmente excluido de la clasificación que sugiere la norma por ciertas características como las cenizas. Aun así, estas normas dejan abierta la posibilidad de mezclar biomásas para obtener biocombustibles sólidos en forma de pellets o astillas de buena calidad, donde los residuos derivados de la poda del olivar, pueden tener una buena cabida.

Tabla 26. Especificación de pellets de madera clasificados para aplicaciones comerciales y residenciales (AENOR, 2014c).

Clase de propiedad/ Método de análisis	Unidades	A1	A2	B
Origen y fuente, EN 17225-1		1.1.3 Fuste 1.2.1 Residuos de madera no tratada químicamente	1.1.1 Árboles enteros sin raíces 1.1.3 Fuste 1.1.4 Restos de corta 1.2.1 Residuos de madera no tratada químicamente	1.1 Bosque, plantaciones y otra madera virgen 1.2 Subproductos y residuos de la industria del procesado de la madera 1.3.1 Madera usada no tratada químicamente
Diámetro, D y longitud, L ISO 17829	mm	D06, 6 ± 1; 3,15 < L ≤ 40 D08, 8 ± 1; 3,15 < L ≤ 40	D06, 6 ± 1; 3,15 < L ≤ 40 D08, 8 ± 1; 3,15 < L ≤ 40	D06, 6 ± 1; 3,15 < L ≤ 40 D08, 8 ± 1; 3,15 < L ≤ 40
Humedad, M, ISO 18134-1, ISO 18134-2	% (m/m) según se recibe, base húmeda	M10 ≤ 10	M10 ≤ 10	M10 ≤ 10
Cenizas, A, ISO 18122	% (m/m) en base seca	A0.7 ≤ 0,7	A1.2 ≤ 1,2	A2.0 ≤ 2,0
Durabilidad mecánica, DU, ISO 17831-1	% (m/m) según se recibe	DU97.5 ≥ 97,5	DU97.5 ≥ 97,5	DU96.5 ≥ 96,5
Finos, F, ISO 18846	% (m/m) según se recibe	F1.0 ≤ 1,0	F1.0 ≤ 1,0	F1.0 ≤ 1,0
Aditivos	% (m/m) según se recibe	≤ 2 A declarar tipo y cantidad	≤ 2 A declarar tipo y cantidad	≤ 2 A declarar tipo y cantidad
Poder calorífico neto, Q, ISO 18125	MJ/kg o kWh/kg según se recibe	Q16.5 ≥ 16,5 o Q4,6 ≥ 4,6	Q16.5 ≥ 16,5 o Q4,6 ≥ 4,6	Q16.5 ≥ 16,5 o Q4,6 ≥ 4,6
Densidad a granel, BD, ISO 17828	kg/m ³ según se recibe	BD600 ≥ 600	BD600 ≥ 600	BD600 ≥ 600
Nitrógeno, N, ISO 16948	% (m/m) en base seca	N0.3 ≤ 0,3	N0.5 ≤ 0,5	N1.0 ≤ 1,0
Azufre, S, ISO 16994	% (m/m) en base seca	S0.04 ≤ 0,04	S0.05 ≤ 0,05	S0.05 ≤ 0,05
Cloro, Cl, ISO 16994	% (m/m) en base seca	Cl0.02 ≤ 0,02	Cl0.02 ≤ 0,02	Cl0.03 ≤ 0,03
Arsénico, As, ISO 16968	mg/kg en base seca	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Cadmio, Cd, ISO 16968	mg/kg en base seca	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
Cromo, Cr, ISO 16968	mg/kg en base seca	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Cobre, Cu, ISO 16968	mg/kg en base seca	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Plomo, Pb, ISO 16968	mg/kg en base seca	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Mercurio, Hg, ISO 16968	mg/kg en base seca	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Níquel, Ni, ISO 16968	mg/kg en base seca	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Zinc, Zn, ISO 16968	mg/kg en base seca	≤ 100	≤ 100	≤ 100
Comportamiento de fusión de ceniza, CEN/TS 15370-1	°C	Se debería declarar	Se debería declarar	Se debería declarar

Tabla 27. Especificación de astillas de madera clasificadas (AENOR, 2014d).

Clase de propiedad/ Método de análisis	Unidades	A		B	
		1	2	1	2
Origen y fuente, EN 17225-1		1.1.1 Árboles completos sin raíces 1.1.3 Fuste 1.1.4 Residuos de corta 1.2.1 Residuos y subproductos de madera no tratada químicamente	1.1.1 Árboles enteros sin raíces 1.1.3 Fuste 1.1.4 Restos de corta 1.2.1 Residuos y subproductos de madera no tratada químicamente	1.1 Biomasa leñosa procedente del monte, plantación y otra madera virgen 1.2.1 Residuos y subproductos de madera no tratada químicamente	1.1 Biomasa leñosa procedente del monte, plantación y otra madera virgen 1.2 Subproductos y residuos de industrias de la madera 1.3.1 Madera usada no tratada químicamente
Tamaño de partícula, P, ISO 17827-1	mm	A seleccionar de la tabla de la norma		A seleccionar de la tabla de la norma	
Humedad, M, ISO 18134-1, ISO 18134-2	% (m/m) según se recibe	M10 ≤ 10 M25 ≤ 25	M35 ≤ 35	A declarar valor máximo	
Cenizas, A, ISO 18122	% (m/m) en base seca	A1.0 ≤ 1,0	A1.5 ≤ 1,5	A3.0 ≤ 3,0	
Densidad a granel, BD, ISO 17828	kg/m ³ según se recibe	BD150 ≥ 150 BD200 ≥ 200 BD250 ≥ 250	BD150 ≥ 150 BD200 ≥ 200 BD250 ≥ 250 BD300 ≥ 300	A declarar valor mínimo	
Nitrógeno, N, ISO 16948	% (m/m) en base seca	No aplica	No aplica	N1.0 ≤ 1,0	
Azufre, S, ISO 16994	% (m/m) en base seca	No aplica	No aplica	S0.1 ≤ 0,1	
Cloro, Cl, ISO 16994	% (m/m) en base seca	No aplica	No aplica	Cl0.05 ≤ 0,05	
Arsénico, As, ISO 16968	mg/kg en base seca	No aplica	No aplica	≤ 1	
Cadmio, Cd, ISO 16968	mg/kg en base seca	No aplica	No aplica	≤ 2,0	
Cromo, Cr, ISO 16968	mg/kg en base seca	No aplica	No aplica	≤ 10	
Cobre, Cu, ISO 16968	mg/kg en base seca	No aplica	No aplica	≤ 10	
Plomo, Pb, ISO 16968	mg/kg en base seca	No aplica	No aplica	≤ 10	
Mercurio, Hg, ISO 16968	mg/kg en base seca	No aplica	No aplica	≤ 0,1	
Níquel, Ni, ISO 16968	mg/kg en base seca	No aplica	No aplica	≤ 10	
Zinc, Zn, ISO 16968	mg/kg en base seca	No aplica	No aplica	≤ 100	
Poder calorífico neto, Q, ISO 18125	MJ/kg o kWh/kg según se recibe	A declarar valor mínimo		A declarar valor mínimo	

Tabla 28. Especificación de leña de madera clasificada (AENOR, 2014e)

Clase de propiedad/ Método de análisis	Unidades	A1	A2	B
Origen y fuente, EN 17225-1		1.1.3 Fuste 1.2.1 Residuos de madera no tratada químicamente	1.1.1 Árboles enteros sin raíces 1.1.3 Fuste 1.1.4 Restos de corta 1.2.1 Residuos de madera no tratada químicamente	1.1.1 Árboles enteros sin raíces 1.1.3 Fuste 1.1.4 Restos de corta 1.2.1 Residuos de madera no tratada químicamente
Especies de madera		A declarar		A declarar
Diámetro, D	cm	D2 ≤ 2 D5 $2 < D \leq 5$ D15 $5 < D \leq 15$ D15+ > 15 (a declarar el valor real)		D15 $5 < D \leq 15$ D15+ > 15 (a declarar el valor real)
Longitud, L	cm	L20 ≤ 20 (± 2 cm) L25 ≤ 25 (± 2 cm) L30 ≤ 30 (± 2 cm) L33 ≤ 33 (± 2 cm) L40 ≤ 40 (± 2 cm) L50 ≤ 50 (± 4 cm) L100 ≤ 100 (± 5 cm)		L30 ≤ 30 (± 2 cm) L33 ≤ 33 (± 2 cm) L40 ≤ 40 (± 2 cm) L50 ≤ 50 (± 4 cm) L100 ≤ 100 (± 5 cm)
Humedad, M, ISO 18134-1, ISO 18134-2	% (m/m) según se recibe en base húmeda	M20 ≤ 20 M25 ≤ 25		M20 ≤ 20 M25 ≤ 25 M35 ≤ 35
Volumen o peso	Volumen en m ³ apilado o m ³ suelto o peso en kg, según se recibe	A declarar qué volumen o peso se usa cuando se vende (m ³ apilado o suelto, kg) y/o peso de los troncos envasados		
Densidad energética E o Poder calorífico neto, Q, ISO 18125	MJ/m ³ o kWh/m ³ suelto o apilado MJ/kg o kWh/kg según se recibe	Se recomienda declararlo		
Secado		Se recomienda declarar si la leña se seca de forma natural al aire ambiente o artificialmente con aire caliente		
Humedad, U	% (m/m) según se recibe, base seca	U25 ≤ 25 U33 ≤ 33		U33 ≤ 33 U54 ≤ 54
Pudrición y hongos	% de piezas	Sin pudrición visible	≤ 5	Se debería declarar si hay una cantidad de pudrición significativa (más del 10% de las piezas)
Proporción de volumen cortado	% de piezas	≥ 90	≥ 50	Sin requisitos
Superficie de corte		Igualada y suave	Sin requisitos	Sin requisitos

Como ya se comentó anteriormente, el control de calidad de los parámetros de los biocombustibles sólidos necesita de una infraestructura analítica costosa y compleja debido a la gran cantidad de parámetros que se caracterizan, por lo que el esfuerzo económico en adquirir todos los equipos necesarios para realizar este aseguramiento de la calidad es excesivamente alto. A este gran inconveniente, debemos añadirle el tiempo necesario que conlleva el análisis de los parámetros de calidad de los biocombustibles, ya que existen técnicas que exigen tiempos prolongados de análisis, así como grandes tiempo de espera y estabilización que exige llevar a cabo las normas oficiales. A todo lo anteriormente añadido, es necesario que estas analíticas sean realizadas por un personal de una cualificación técnica media-alta, ya que algunas técnicas exigen conocimientos analíticos elevados. La complejidad del proceso de la realización de los ensayos analíticos para obtener los parámetros físico-químicos de los biocombustibles sólidos por normas oficiales puede ser observada en forma esquemática en la Figura 21.

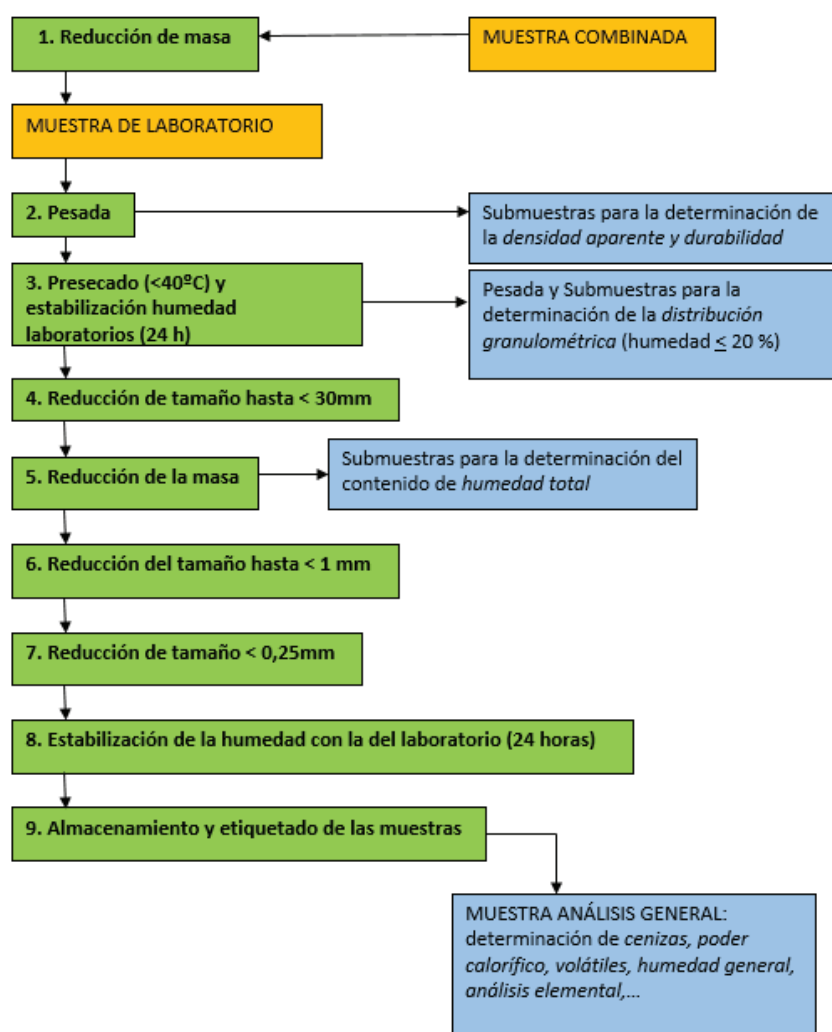


Figura 21. Diagrama del proceso de análisis en el laboratorio por normativa oficial (Fuente: Elaboración propia).

El elevado coste y tiempo necesarios para la recogida y tratamiento de las muestras de biocombustibles sólidos y su posterior análisis mediante las técnicas anteriormente citadas, impide la realización exhaustiva de estos análisis a todas las muestras de biocombustibles empleados en las industrias afines, donde según la normativa vigente (AENOR), se hace necesaria la implementación de una instrumentación analítica específica para la determinación de los parámetros de calidad de los biocombustibles. Por tanto, existe la necesidad por parte de la industria bioenergética de disponer de herramientas analíticas rápidas, económicas y precisas, que permitan cumplir con los niveles de control requeridos en la actualidad y posibiliten la trazabilidad integral de materias primas y procesos en pos de un mejor aprovechamiento de los recursos. Ello ha propiciado que todo lo referente a ensayos, análisis, tecnologías y mediciones rápidas, precisas y exactas, sea de vital importancia para la industria, de lo que se deriva el interés del sector por la tecnología NIR.

En este contexto, podemos decir que la Espectroscopia NIR reúne los requisitos necesarios para el desarrollo de sistemas de aseguramiento y control de calidad de productos y procesos acordes con las nuevas demandas. Entre sus principales atributos, podemos citar su alta velocidad de respuesta, su bajo coste analítico por muestra, la nula o escasa necesidad de preparación de muestra, su versatilidad para el análisis de muy diversos productos y parámetros, su elevada reproducibilidad y repetitividad, la posibilidad de su incorporación en línea, así como el ser una técnica limpia que no utiliza reactivos y que, por tanto, no produce residuos. La Espectroscopia NIR es, en la actualidad, una técnica analítica ampliamente usada en diferentes campos de la industria, debido sobre todo a su rapidez y precisión. La incorporación de la tecnología NIR en el control y aseguramiento de la calidad dentro del sector bioenergético conllevaría el incremento del volumen de material analizado, tanto de la materia prima, permitiendo su control riguroso, como los productos transformados, posibilitando consecuentemente el control integral de proceso y la toma de decisiones en tiempo real. Asimismo, a las industrias relacionadas con el sector podrían beneficiarse de la investigación realizada ya que la incorporación de un único instrumento NIR en sus instalaciones les proporcionaría información sobre la calidad del biocombustible sin necesidad de abordar la inversión necesaria para la adquisición de la instrumentación que requiere la normativa actual en caracterización de biocombustibles sólidos, lo que supondría una ventaja económica sustancial.

En este contexto, aunque este tipo de tecnología analítica no está implementada a nivel industrial en el sector de los biocombustibles, algunos investigadores sí han relatado en la literatura científica algunos estudios que demuestran la posibilidad de su incorporación en el sector de la biomasa. Así, estudios anteriores han demostrado su utilidad para predecir no solo

la humedad de los biocombustibles (Thygesen & Lundqvist, 2000a, 2000b; Lestander & Geladi, 2003), sino también el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina (Axrup *et al.*, 2000; Raymond & Schimleck, 2002; Naik *et al.*, 2010) o parámetros como el poder calorífico y las cenizas en ramas de madera (Gillon *et al.*, 1997), hierbas (Park *et al.*, 2012) y maíz (Liu *et al.*, 2010).

Con estos antecedentes, en esta Tesis Doctoral, se ha elegido la aplicación de la Espectroscopia NIR como técnica analítica alternativa para evaluar las propiedades energéticas de los biocombustibles del olivar, así como su implementación como metodología para el aseguramiento de la calidad de los mismos.

6 Espectroscopia NIR.

La teoría de la espectroscopia de infrarrojo (IR) es conocida desde hace 200 años (Herschel, 1800), sin embargo, no fue hasta el siglo XX, en 1930, cuando W. W. Coblentz construyó el primer espectrofotómetro de infrarrojos. Posteriormente, la Segunda Guerra Mundial contribuyó a la expansión de la tecnología IR como herramienta analítica, especialmente para el análisis de productos del caucho y del petróleo, de forma que el primer espectrofotómetro de infrarrojos comercial se desarrolló en 1940 y fue entonces cuando la espectroscopia de infrarrojo experimentó un crecimiento significativo (Prieto, 2006).

En la siguiente década, los clásicos espectrofotometristas trabajaron con bandas de absorción fundamental, muchas de las cuáles se encontraban dentro del espectro de infrarrojo medio (2500 a 50000 nm). En ese momento, los investigadores estaban convencidos de que los sobretonos y las bandas de absorción combinadas que ocurrían en el infrarrojo cercano (NIR) eran de poca importancia. No obstante, este planteamiento cambiaría posteriormente, ya que el desarrollo de técnicas precisas de desarrollo para los detectores de luz, principalmente detectores de sulfuro, la disponibilidad de mejores suministros y la aparición de ordenadores de pequeño formato, revivieron el interés por la espectroscopia de infrarrojo cercano (Williams & Norris, 2001).

Desde entonces, varios investigadores encaminaron sus líneas de trabajo hacia el estudio de esta técnica. Así, en 1968, Ben-Gera y Norris desarrollaron un espectrofotómetro NIR computerizado para el análisis de la carne. Shenk, Hoover, McClure y Hamid, fueron algunos de los investigadores que siguieron el liderazgo de Norris y, a mediados de los años 70, diseñaron y construyeron sus propios sistemas NIR computerizados para los análisis de forrajes y tabaco. (Prieto, 2006).

Actualmente, la espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano ha demostrado ser una técnica analítica de una gran versatilidad, rapidez, eficacia, y con un bajo coste de mantenimiento (Prevolnik *et al.*, 2004), lo cual, ha contribuido a que durante la última década se haya extendido, considerablemente, el empleo de esta técnica en campos de índole tan diversa como el diagnóstico clínico (Davis & Barstow, 2013; Reisman *et al.*, 2013; Scholkmann *et al.*, 2014), la industria farmacéutica (Miyano *et al.*, 2014; Osorio *et al.*, 2014) y la industria alimentaria, utilizándose en este último caso para el análisis de productos tan diversos como la leche (Coppa *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2014), el pescado (Kimiya *et al.*, 2013; Karlsdottir *et al.*, 2014), la carne (Alamprese *et al.*, 2013; Kamruzzaman *et al.*, 2013) y las aceituna y el aceite, (Inarejos-García *et al.*, 2013; Salguero-Chaparro *et al.*, 2013) entre otros. Asimismo,

como se comentó anteriormente, esta tecnología está siendo cada vez más estudiada también para aplicarla en el sector de los biocombustibles.

6.1 Fundamentos de la Espectroscopia NIR.

La región del infrarrojo está comprendida entre las longitudes de onda de 750 a 10^6 nm.

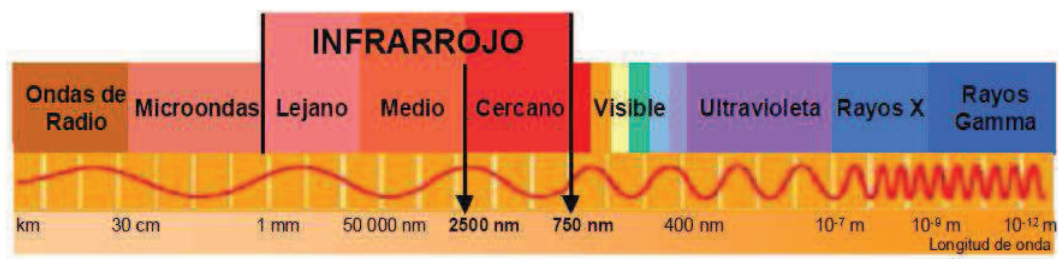


Figura 22. Espectro electromagnético (Casal, 2013).

Tanto por razones instrumentales como por las características de la interacción de la radiación con la materia, la región del infrarrojo se divide en tres zonas como puede observarse en la Tabla 29: infrarrojo cercano (NIR, Near Infrared), infrarrojo medio (MIR, Middle Infrared) e infrarrojo lejano (FIR, Far Infrared).

Tabla 29. División de la región del infrarrojo.

Región del Infrarrojo	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})	Absorción por
Cercano (NIR)	750 – 2500	12800 – 4000	Sobretonos y bandas de combinación de vibraciones moleculares fundamentales
Medio (MIR)	2500 – 50000	4000 – 200	Vibraciones moleculares fundamentales
Lejano (FIR)	50000 - 10^6	200 - 10	Rotaciones moleculares

6.1.1 Origen del espectro en el infrarrojo cercano.

El origen de la absorción de las bandas en el Infrarrojo cercano es el mismo que para las bandas del IR medio: una molécula absorbe radiación electromagnética en esta región si la energía de la radiación corresponde a la diferencia energética entre 2 niveles vibracionales, además de producirse un cambio en el momento bipolar de la molécula. Cuando se dan estas

dos circunstancias, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular y como consecuencia absorbe la radiación (Skoog *et al.*, 2001). El fenómeno espectroscópico que provoca la absorción de energía por parte de la materia es debido: a las rotaciones moleculares en el IR lejano, a bandas fundamentales de vibración en el IR medio, y finalmente a bandas de combinación de las bandas fundamentales y a sobretonos en el IR cercano (Goddu & Delker, 1960; Workman, 1999). Cuando se trata de especies homonucleares como O₂, N₂ o Cl₂, el momento bipolar no se altera durante la vibración o la rotación y, en consecuencia, este tipo de compuestos no absorben radiación en el infrarrojo.

Los movimientos vibratorios que presenta una molécula pueden ser básicamente de dos tipos como se puede observar en la Figura 23:

- Estiramiento. Se produce un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace de dos átomos durante la vibración.
- Flexión. Además de la modificación en la distancia interatómica se produce un cambio en el ángulo de enlace.

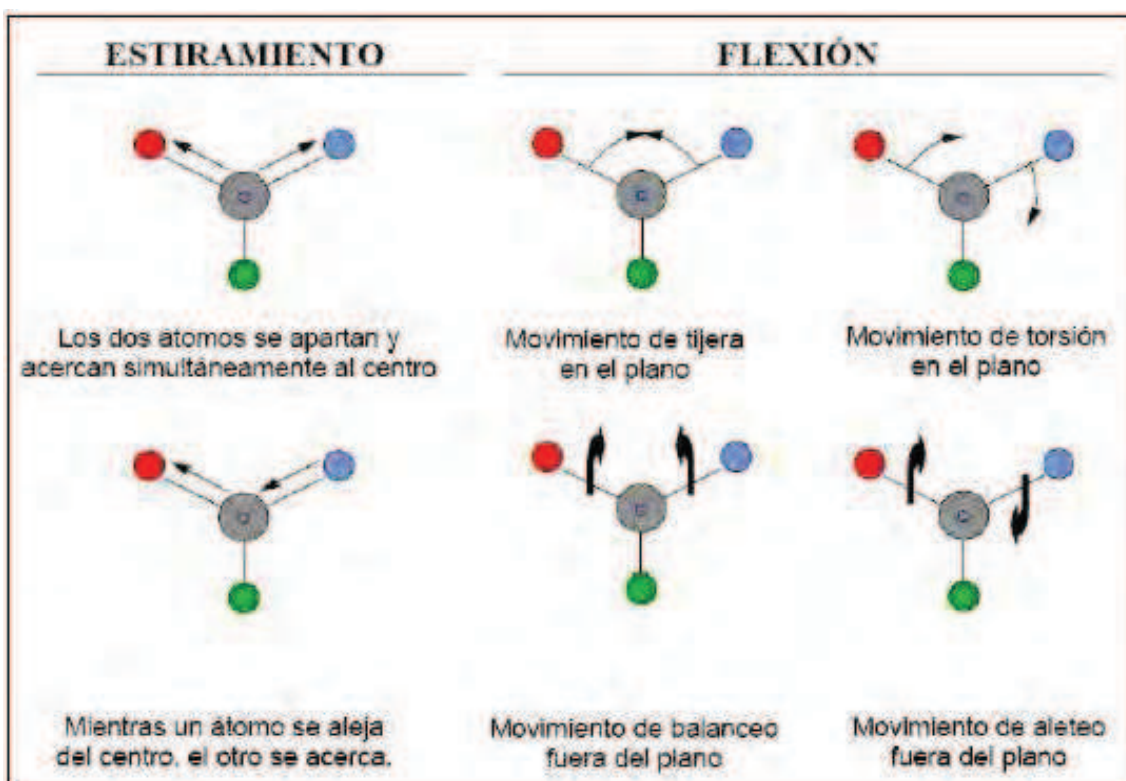


Figura 23. Vibraciones moleculares entre dos átomos respecto de un átomo central (Castillo, 2007).

6.1.2 Regiones espectrales en infrarrojo cercano.

A diferencia del Infrarrojo medio, en la región del NIR no aparecen las bandas de vibración fundamentales ($\Delta U = \pm 1$). Las bandas debidas a los sobretonos corresponden a transiciones energéticas en las cuales $|\Delta U| > 1$, aunque siendo los sobretonos con $\Delta U = \pm 2, 3$ y 4 , los únicos con probabilidad de ser observados en esta región. Los sobretonos aparecen a frecuencias ligeramente menores que las teóricas como múltiplos de las frecuencias fundamentales, debido al diferente espaciado entre los niveles energéticos. Las bandas de combinación se producen exclusivamente en moléculas poliatómicas y son debidas a cambios simultáneos en la energía de dos o más modos de vibración. La interacción entre ambos modos da lugar a las bandas de combinación, cuya frecuencia es combinación lineal de las frecuencias fundamentales que interaccionan:

$$U_{\text{comb}} = n_1U_1 \pm n_2U_2 \pm n_3U_3 \pm \dots$$

Donde n_1, n_2, \dots son números enteros.

Las transiciones no fundamentales son menos probables que las transiciones entre niveles consecutivos. Por esta razón las bandas NIR son de menor intensidad que las que aparecen en la región del Infrarrojo medio. Además, son bandas más anchas y no están bien definidas debido al solapamiento de los sobretonos y bandas de combinación (Williams & Norris, 2001). Las bandas más frecuentes en la región del NIR son debidas a enlaces que contienen átomos con elevadas diferencias en el peso molecular (por ejemplo C-H, O-H, N-H,..), lo cual provoca un aumento en la anarmonicidad del enlace.

En la Figura 24 se muestran las regiones NIR donde absorben los diferentes enlaces.

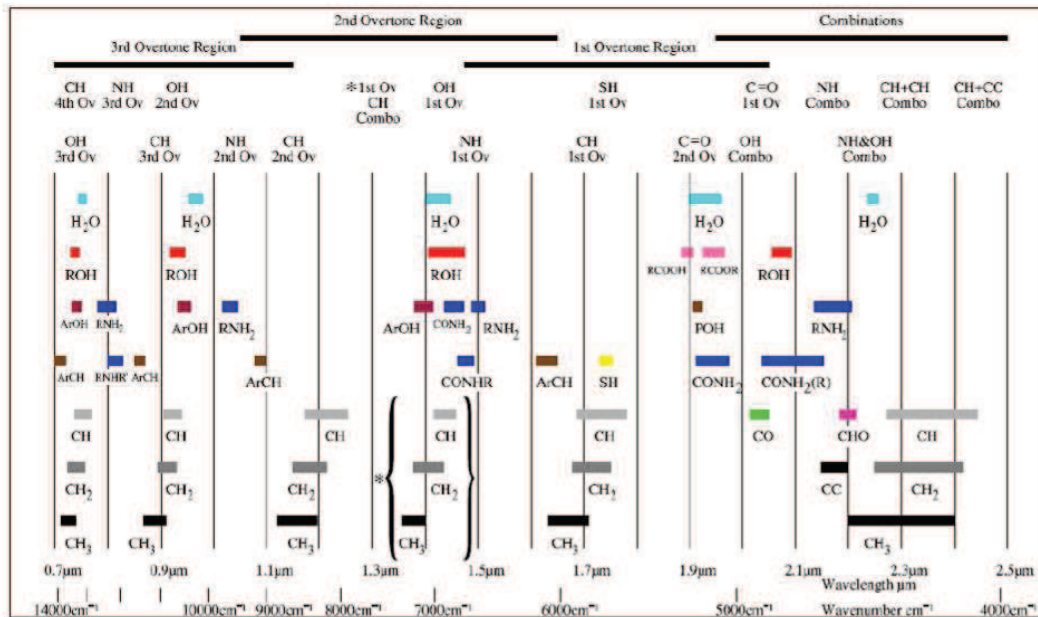


Figura 24. Representación de las zonas del espectro NIR donde se manifiestan los principales grupos funcionales (Murray, 2004).

Las bandas de los grupos C=O, C-C, C-F, C-Cl, en general son muy débiles o no aparecen en la región NIR. Las vibraciones fundamentales de estos grupos tienen bajas frecuencias en la región IR y por tanto, los primeros sobretonos también aparecen en esta región. Los compuestos orgánicos poseen muchos modos vibracionales que provocan que el espectro NIR sea complejo. Una característica de la zona del infrarrojo cercano es que las interacciones entre moléculas, como puentes de hidrógeno, afectan al espectro NIR, por lo que un espectro NIR también incorpora información sobre la estructura cristalina de la sustancia (Bautista, 2009).

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia NIR es la versatilidad y adaptabilidad que presenta para analizar muestras de distinta naturaleza. Para las muestras en forma sólida, la medida efectuada es por reflectancia difusa. En cambio, muestras líquidas suelen medirse por transmisión de radiación. Un caso intermedio es el de muestras que se miden por transflectancia (en especial líquidos y semisólidos), en el que parte de la luz incidente es reflejada en la muestra y otra parte la atraviesa, para ser reflejada por un dispositivo transflectante, diseñado de tal forma, que también delimita el camino óptico. Así, la muestra, generalmente líquida o semilíquida, se coloca en una cubeta junto con el reflector. El haz de radiación incidente entra en contacto con la muestra y la atraviesa, se refleja en el reflector y retorna de nuevo atravesando la muestra, siendo finalmente la radiación captada por el detector.

En la Figura 25 se muestran los tres modos de interacción de la radiación NIR con la materia.

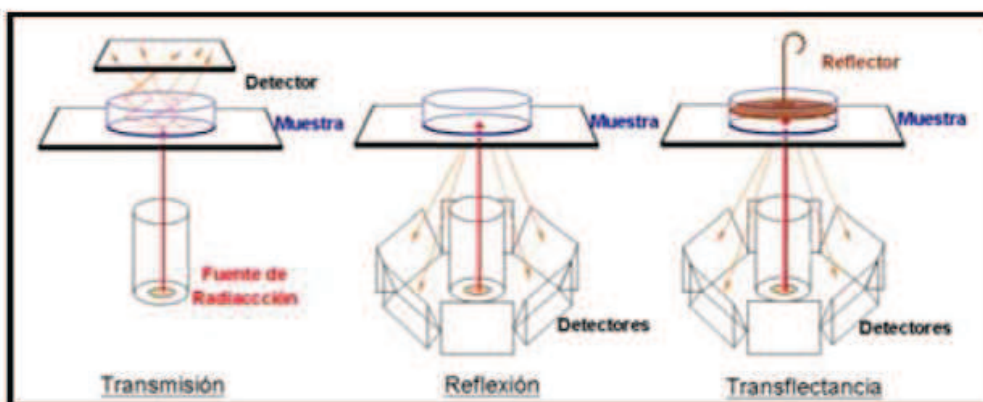


Figura 25. Diferentes modos de interacción de la materia con la radiación NIR (Peinado, 2005).

La espectroscopia de reflectancia estudia la radiación reflejada por una muestra que ha estado irradiada. Consta de dos componentes: la difusa y la especular. La componente especular descrita por las leyes de Fresnel, aporta poca o nula información acerca de la composición de la muestra. El detector se coloca en un ángulo determinado frente a la muestra de manera que se minimizan las radiaciones especulares. La componente difusa se genera en todas las direcciones y predomina cuando la superficie irradiada es débilmente absorbente a la longitud de onda incidente. La señal analítica medida se expresa como absorbancia aparente:

$$A = \log \frac{1}{R} = a'c$$

Donde A es la absorbancia aparente siendo R la reflectancia relativa ($R = R_{\text{muestra}} / R_{\text{estandar}}$), a' una constante de proporcionalidad y c la concentración.

Respecto a la transmisión, la absorción de la radiación NIR sigue la ley de Lambert-Beer por lo que las medidas por transmisión pueden ser utilizadas con finalidad cuantitativa. La transmitancia de la solución es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución:

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

Donde A es la absorbancia de la muestra, T la transmitancia, P_0 la intensidad de la radiación incidente, P la intensidad de la radiación transmitida, a la absorptividad molar, b el camino óptico y c la concentración. Pueden producirse desviaciones del cumplimiento de esta ley debidas a causas muy diversas (reflexión y/o dispersión de la radiación, concentraciones muy elevadas, interacciones químicas de la muestra, etc.).

6.2 Instrumentación.

El esquema básico de un instrumento NIR no difiere de cualquier espectrofotómetro. Sin embargo, debido a la baja intensidad de las bandas NIR, el nivel de exigencia en términos de ruido y estabilidad instrumental es mayor que en cualquier espectrofotómetro. Sus componentes básicos son: fuente de radiación, sistema de selección de longitudes de onda, compartimiento de muestra y detector.

❖ Fuente de radiación

La lámpara halógena de tungsteno continúa siendo la fuente de radiación más utilizada en espectroscopia NIR por su buen funcionamiento, robustez, coste y, porque proporciona un espectro continuo en la región 320 – 2500 nm. Otras fuentes de radiación son los LED (Light Emitting Diodes), atractivos por su eficacia, pequeño tamaño y temperatura de operación, pero que solo pueden emitir hasta los 1600 nm. Las lámparas halógenas requieren de un sistema de selección de longitudes de onda, sin embargo los LEDs no.

❖ Selector de longitud de onda

A excepción de los instrumentos basados en LEDs como fuente de radiación, es necesario un sistema que descomponga el haz de luz policromática en longitudes de onda discretas, proporcionando un ancho de banda estrecho y una elevada intensidad en todo el intervalo de longitudes de onda. Disponer de un sistema adecuado de selección de longitudes de onda es un factor importante para poder obtener un buen nivel de sensibilidad. Un buen sistema de selección de longitudes de onda debe ser capaz de:

- Proporcionar un ancho de banda preciso y exacto para la longitud de onda analítica.

- Proporcionar señales altas a fin de conseguir una relación señal/ruido satisfactoria.

En función del dispositivo utilizado para la selección de longitudes de onda, los instrumentos NIR pueden ser clasificados en sistemas dispersivos o no dispersivos. Dentro de los equipos dispersivos, los sistemas de selección de longitud de onda más utilizados son los monocromadores, constituidos por un conjunto de colimadores de los haces de entrada y salida, junto con un elemento dispersante. Esta es la parte fundamental del sistema, ya que permite la descomposición del haz incidente por efecto de interacciones constructivas y destructivas. Por su lado, los elementos dispersantes más utilizados son las redes de difracción.

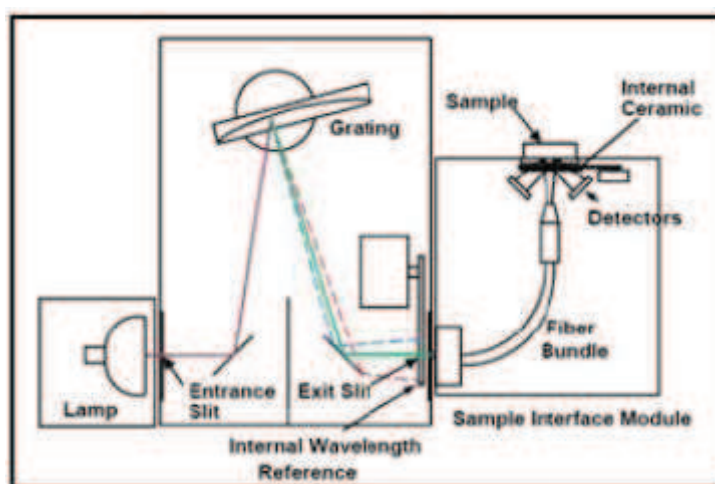


Figura 26. Sistema de selección de longitud de onda con red de difracción (Castillo, 2007).

Los equipos no dispersivos son los más ampliamente utilizados. La variedad de sistemas de selección es elevada. Existen instrumentos:

- Filtros convencionales,
- Filtros optoacústicos (AOTF, Acousto-Optic Tunable Filter)
- Instrumentos de transformada de Fourier (FT), como el que ha sido utilizado en este trabajo.

Los filtros convencionales utilizan un elemento semitransparente colocado entre la fuente de radiación y la muestra, el cual permite el paso de ciertas longitudes de onda.

Existen filtros de dos tipos: de absorción y de interferencia. Los primeros son transparentes a determinadas longitudes de onda, mientras que los segundos (de Fabry- Perot) se

basan en el fenómeno de la interferencia óptica que experimenta el haz de luz al atravesar determinados materiales con distintos grosores e índices de refracción.

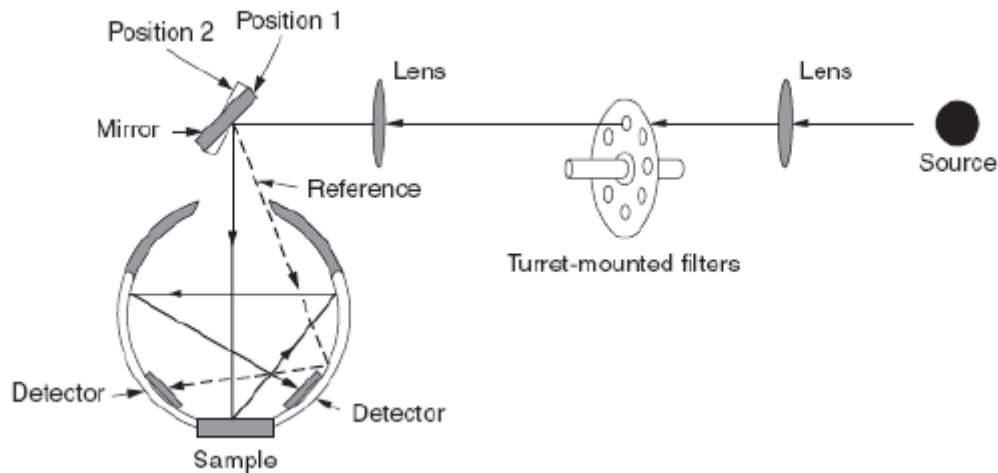


Figura 27. Sistema de filtros para la selección de longitudes de onda (Burns & Ciurczak, 2009).

Los filtros optoacústicos (AOTF) aprovechan el cambio de índice de refracción del material con el que están contruidos (TeO_2) cuando éste es atravesado por una onda acústica dotando al material de capacidad para difractar ciertas longitudes de onda de un haz incidente.

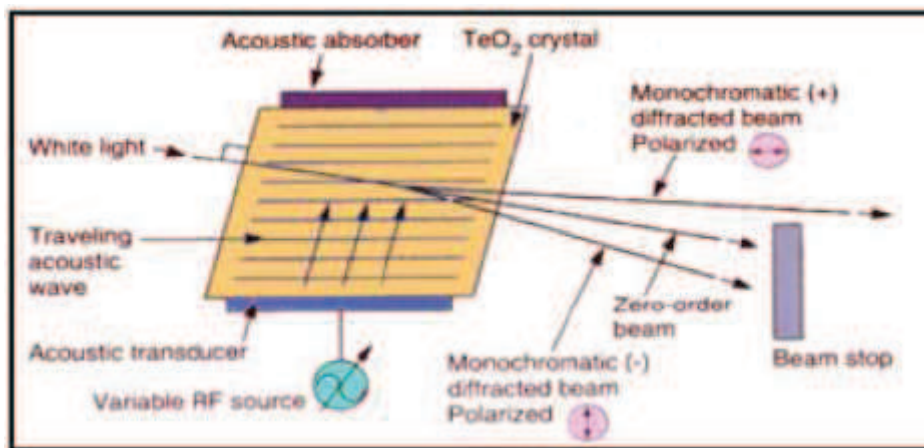


Figura 28. Sistema de filtros optoacústicos para la selección de longitudes de onda (Stark & Luchter, 2004).

Los instrumentos de transformada de Fourier dividen la luz en dos haces cuyas longitudes de trayectoria se pueden variar periódicamente para dar modelos de interferencia mediante un espejo móvil. Variando la posición de estos espejos se pueden crear interferencias constructivas o destructivas. Recombinando los dos haces se obtiene una señal; el interferograma. Mediante la transformada de Fourier se convierte el interferograma

(representación de la señal en dominio tiempo) en el espectro (representación en el dominio de frecuencias).

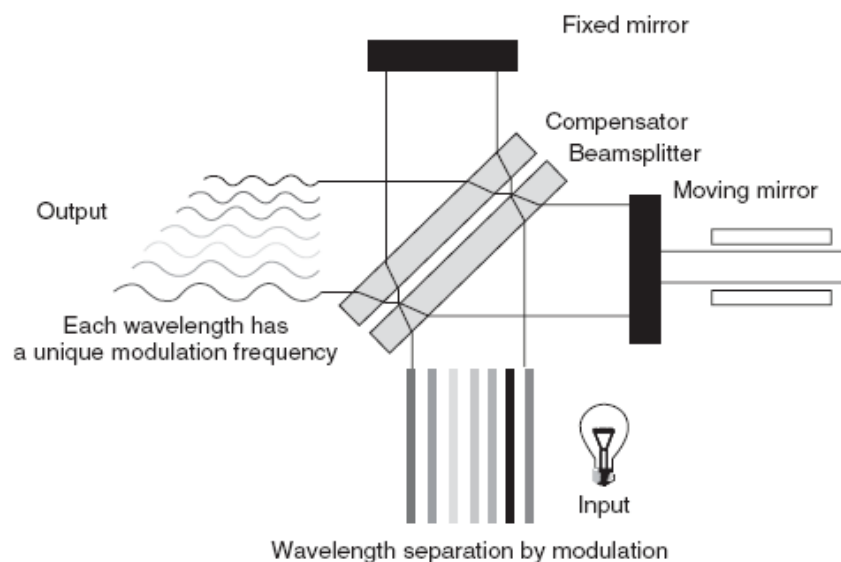


Figura 29. Generación de un haz de luz NIR mediante interferómetro (Simpson, 2005).

❖ Compartimento de la muestra

Los instrumentos NIR permiten registrar el espectro tanto de muestras sólidas, líquidas y gaseosas. La ausencia de pretratamiento de muestra para el registro de su espectro, permite disponer de gran cantidad de accesorios adaptables a cada situación. Los 3 tipos de medida ya se mostraron en la Figura 25 donde ya se puede observar las diferentes disposiciones en función del tipo de muestra.

❖ Detector

Los detectores empleados en espectroscopia NIR son construidos con materiales semiconductores como InGaAs, InAs, InSb, PbS o Si. El material más utilizado en la región 1100 – 2500 nm es el PbS, mientras que en la región más próxima al visible (780 – 1100 nm) se emplea generalmente el silicio. Los detectores de InGaAs son buenas alternativas a los detectores de PbS ya que ofrecen mayor respuesta (Stark & Luchter, 2004).

6.3 Quimiometría.

El aumento progresivo en complejidad de la instrumentación analítica permite obtener cada vez un mayor volumen de datos. La conversión de estos datos en información útil requiere el uso de herramientas matemáticas y estadísticas, que han dado lugar a una disciplina denominada Quimiometría (Massart *et al.*, 1997; Beebe *et al.*, 1998).

La Quimiometría fue definida en 1975 como el conjunto de métodos utilizados para extraer información química útil de un conjunto de datos originales (Kowalski, 1975). Posteriormente, 20 años después se dio una definición más completa y precisa de este término: “La Quimiometría es la parte de la química que se sirve de las matemáticas, estadística y lógica formal para diseñar o seleccionar procedimientos experimentales óptimos, proporcionar información química relevante a partir del análisis de señales analíticas y, finalmente, adquirir conocimiento de los sistemas químicos” (Massart *et al.*, 1997).

La complejidad de la señal NIR hace imprescindible la utilización de técnicas quimiométricas que nos permitan interpretar, entender y modelar grandes conjuntos de datos. Este apartado presenta la base teórica de las herramientas quimiométricas utilizadas en la presente Tesis.

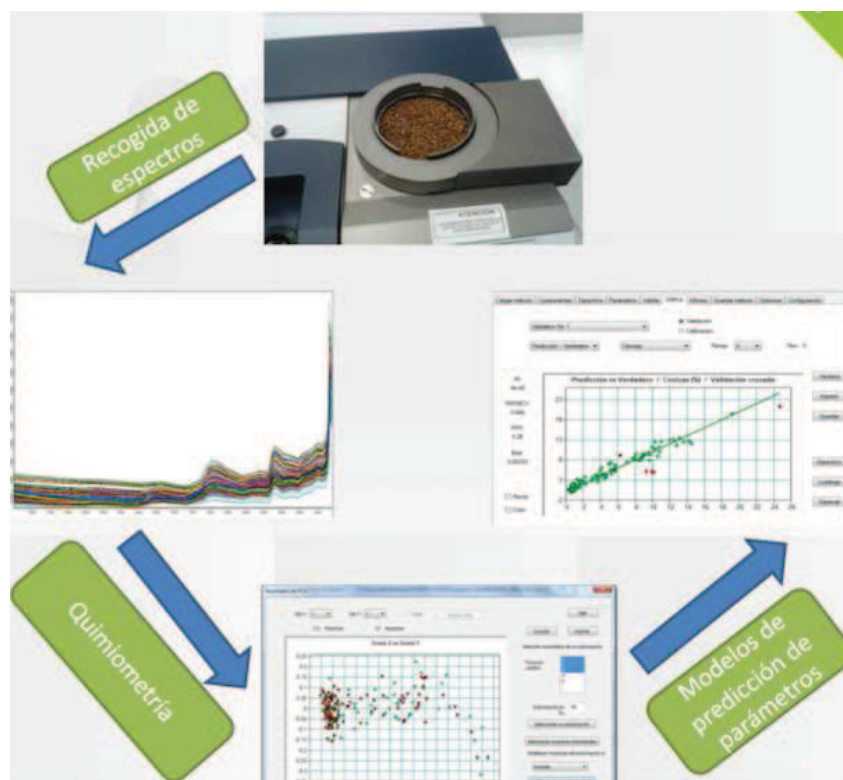


Figura 30. Esquema básico de las etapas de elaboración de un modelo predictivo por espectroscopia NIR (Fuente: Elaboración propia).

6.3.1 Desarrollo de modelos de calibración multivariantes.

Un modelo de calibración multivariable cuantitativo relaciona un número de variables experimentales (valores de absorbancia de un espectro NIR) con propiedades conocidas de la muestra, como puede ser la concentración de un determinado analito, siendo el objetivo la predicción de dicha propiedad en las muestras a analizar. Este proceso es lo que se conoce como etapa de calibración, mientras que a la relación matemática desarrollada se denomina ecuación de calibración y al grupo de muestras de composición conocida se designa como colectivo de calibración. Una vez establecida la ecuación de calibración, ésta permitirá predecir la composición físico-química de muestras similares en características a las del colectivo de calibración (Shenk & Westerhaus, 1996; Williams & Sobering, 1996).

La obtención de ecuaciones de calibración robustas, es decir, ecuaciones que sean de aplicación a la práctica totalidad de muestras de una población y que mantengan su exactitud y precisión a lo largo del tiempo, requiere del seguimiento de unas estrategias concretas (Shenk & Westerhaus, 1996). Para ello, dentro de este apartado, se pretende describir los principales pasos metodológicos necesarios para la obtención de la ecuación de calibración, y posterior predicción de los parámetros analíticos de los biocombustibles objeto de estudio en este trabajo.

➤ Selección del conjunto de muestras.

Una etapa de gran importancia en el desarrollo de una ecuación de calibración NIR es la selección de muestras que van a constituir el colectivo de calibración o aprendizaje. En primer lugar se ha de disponer de un número de muestras suficiente para la creación y validación del modelo. En general, mientras mayor sea el número de muestras que constituyan el colectivo de calibración, mayor capacidad de predicción presentará una ecuación. Pero dado que las muestras han de ser analizadas por el método de referencia, el cual suele ser lento y costoso, el número de muestras a emplear se ve limitado.

Por otro lado, las muestras utilizadas para el desarrollo de un modelo de calibración han de ser representativas de la variabilidad que pueda darse durante el proceso, y también entre procesos. Las muestras utilizadas, además de abarcar la variabilidad existente en cuanto a composición se refiere, han de incorporar la variabilidad debida a otras variables, como el origen de la materia prima o la variabilidad debida a ciclos de producción, entre otros. Una herramienta útil para la selección de muestras es el análisis en componentes principales o PCA, que se explicará a continuación.

➤ **Método de referencia.**

El desarrollo de modelos cuantitativos requiere el conocimiento previo de las variables que van a ser determinadas. Para ello, se utilizan los métodos de referencia (según normas estandarizadas como las que fueron explicadas en apartados anteriores de este trabajo) que deben aportar resultados lo más precisos y exactos, ya que de ello dependerá la calidad del modelo a desarrollar.

➤ **Obtención de los espectros de absorción.**

El proceso de análisis comienza con la obtención de un espectro de absorción (entre 750 y 2500 nm) a partir del escaneado de la muestra. Dicho espectro refleja las transiciones cuantizadas vibracionales producidas en las moléculas como consecuencia de la interacción entre la radiación emitida por la lámpara y la muestra.

➤ **Pretratamiento espectral.**

Una vez obtenidos los espectros de las muestras seleccionadas, es necesario aplicar un pretratamiento espectral. Esto se debe a que en los datos espectroscópicos suelen aparecer contribuciones no deseadas (debido al proceso de registro, a la naturaleza de la muestra o al ruido instrumental), que causan no linealidades u otros efectos que pueden afectar negativamente al desarrollo del modelo de calibración. Los pretratamientos espectrales tienen como objetivo, entre otros, minimizar estas contribuciones espectrales no deseadas, simplificando los modelos y por ende, acrecentar la señal del analito de interés. No todos los pretratamientos consiguen estos objetivos simultáneamente, por lo que la selección del más apropiado es puramente experimental. Los pretratamientos espectrales más utilizados son:

- Promedio de Espectros: El ruido es considerado una variación instrumental aleatoria, por lo que promediando varias señales analíticas de la misma muestra, el ruido disminuye y se mejora la relación señal/ruido. A la hora de promediar los espectros, es importante calcular el estadístico Valor Cuadrático Medio o Root Mean Square (*RMS*), para calcular las diferencias espectrales encontradas entre varias réplicas de una muestra y el espectro medio generado por las mismas (Shenk & Westerhaus, 1995). Un mayor *RMS*, indica una mayor diferencia entre el espectro de la submuestra y el espectro medio formado a partir de todas las submuestras; mientras que un *RMS* bajo indicará que esta diferencia es más pequeña, y por tanto, los espectros de las submuestras son más parecidos. Que varias réplicas de una muestra presenten espectros muy distintos

entre ellos puede ser debido a que la muestra es demasiado heterogénea (lo que puede conllevar un error en la calibración en la elaboración de los métodos quimiométricos) o principalmente, puede ser debido a que hay errores en el registro de los espectros debido a la preparación de la muestra. El valor del estadístico *RMS* para una única submuestra *j* (*RMS_j*) viene dado por la siguiente ecuación:

$$RMS_j = 10^6 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n D_{ij}^2}{n}}; \quad D_{ij} = y_{ij} - \bar{y}_i$$

Donde,

- y_{ij} : $\log(1/R)$ a λ_i para una submuestra (espectro) *j*.
 - \bar{y}_i : $\log(1/R)$ a λ_i para el espectro medio de N submuestras de una muestra
 - n: número de datos espectrales:
- Suavizado Espectral: Los métodos de suavizado son utilizados para reducir matemáticamente el ruido aleatorio o incrementar la relación señal/ruido (Beebe *et al.*, 1998).
 - Derivadas: Es uno de los pretratamientos más utilizados en espectroscopia NIR por su capacidad de solventar los problemas más característicos de esta técnica: el solapamiento de bandas y los desplazamientos de la línea base. La primera derivada elimina los desplazamientos de la línea base constantes y la segunda derivada elimina los desplazamientos que varían linealmente con la longitud de onda. La ventaja de la derivación es que mejora el contraste de los espectros, por lo que se pueden identificar más detalles fácilmente, pero a su vez, aumenta también el ruido por lo que es necesario mayor suavizado espectral y se puede llegar a perder información (Serrano, 2013).

Un aspecto que influye de manera importante en la baja selectividad de la información espectral NIR es la dispersión de la radiación incidente, también denominada “efecto scatter” (Osborne *et al.*, 1993; Burns & Ciurczak, 2009). Es debido a fenómenos físicos como la textura, el tamaño y la geometría de las partículas que conforman la muestra y a cambios en el índice de

refracción del material que interacciona con la radiación, lo que provoca numerosas variaciones no deseadas en los datos espectrales NIR (Dhanoa *et al.*, 1995; Naes *et al.*, 2002).

Para separar la información existente en el espectro NIR debido a estas variaciones de origen físico, de aquellas que aporten información meramente química se han desarrollado numerosos métodos quimiométricos, a los cuales se les suele agrupar bajo el nombre de tratamientos de corrección de scatter (Bertrand & Dufour, 2000). Algunos de estos tratamientos (Naes *et al.*, 2002) serían los denominados MSC o Multiplicative Scatter Correction y el SNV o Standard Normal Variate, que han sido los utilizados para los modelos de calibración de este trabajo.

- a) El SNV o Standard Normal Variate se utiliza principalmente para corregir variaciones de la línea base producidas por la dispersión (Barnes *et al.*, 1989), por lo que puede ser útil para sólidos o muestras líquidas con turbidez. Con este pretratamiento se centra cada espectro, restando el valor medio de la absorbancia del espectro a los valores de absorbancia de cada longitud de onda, dividido todo ello por la desviación estándar:

$$x'_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$$

- b) El MSC o Multiplicative Scatter Correction se utiliza para compensar efectos multiplicativos o aditivos debidos al efecto scatter. El MSC corrige los desplazamientos entre muestras aplicando a los espectros originales los parámetros de la recta, obtenida por mínimos cuadrados, representando los valores de absorbancia de un intervalo de longitudes de onda en el que no absorba el analito (aunque a la práctica se realiza con el espectro completo), frente a los valores de absorbancia de un espectro de referencia (generalmente el espectro medio de los datos a tratar). La corrección del espectro original se reduce a la siguiente fórmula, en la que a y b son los parámetros de la recta.

$$x_i^{MSC} = \frac{x_i - a}{b}$$

➤ **Desarrollo del modelo de calibración.**

Una vez seleccionadas las muestras de calibración, analizadas éstas mediante el método de referencia y recogido su espectro NIR, la información espectral se simplifica a través del

centrado de la población mediante un análisis de componentes principales o PCA (Principal Component Analysis) (Shenk & Westerhaus, 1995).

El análisis de componentes principales es una herramienta que permite condensar la variabilidad presente en una matriz de datos en unos pocos parámetros representativos, denominados componentes principales (CPs). Los componentes principales son combinación lineal de los datos originales (en este caso, datos espectrales NIR), para cualquier nivel de exactitud requerido. Cada uno de estos componentes principales intenta explicar la máxima cantidad posible de la varianza residual existente en el colectivo de datos originales. El PCA es uno de los métodos más empleados para la reducción de variables, además de constituir la base a partir de la cual se han desarrollado multitud de técnicas quimiométricas.

Una matriz de datos X ($M \times N$) formada por M espectros o muestras registradas a N longitudes de onda puede ser representada en un espacio de dimensión N donde cada muestra estaría representada por un solo punto. En esta situación, las características comunes entre las muestras o sus diferencias serán observables en función de su agrupación. Debido a que no es posible representar dimensiones superiores a 3, el PCA tiene como objetivo hallar las direcciones de máxima variabilidad en que están agrupados los M puntos en el espacio de dimensión N , utilizando unos nuevos ejes llamados componentes principales para representarlos. El primer componente principal es la combinación lineal de las N variables que explica la máxima variabilidad de las muestras; el segundo se escoge de forma que sea ortogonal al primero y que explique la máxima variabilidad una vez restada la del primero, y así sucesivamente. Para definir matemáticamente el cambio de base se definen los *loadings* (P), que son los cósenos de los ángulos que forman los nuevos ejes con los originales. Los *scores* (T) son las coordenadas de las muestras en los nuevos ejes.

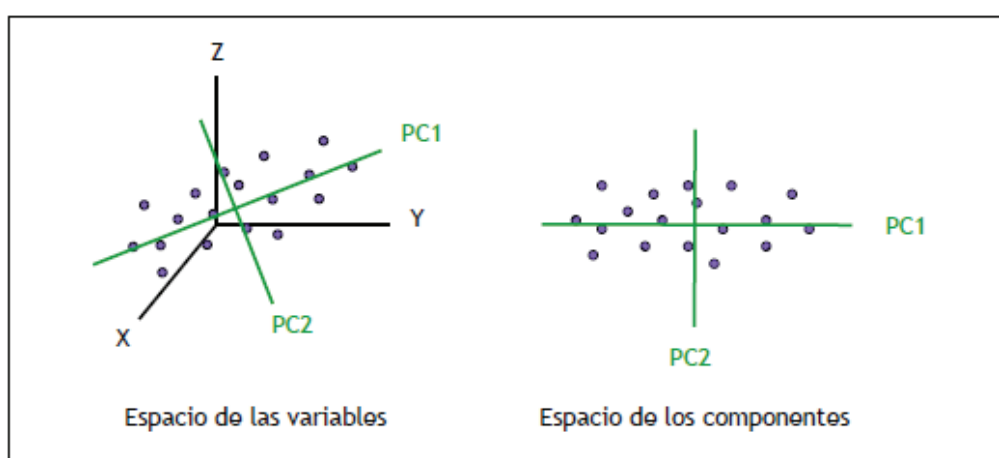


Figura 31. Representación gráfica de la reducción de la dimensionalidad llevada a cabo mediante análisis de PCA desde un sistema de 3 variables a uno de 2 componentes principales.

Debido a la condición de ortogonalidad, los A componentes principales contienen diferente información. Los primeros describen las fuentes de variabilidad más relevantes, mientras que los últimos describen variaciones debidas al ruido, por lo que es posible reproducir la matriz de datos original con un pequeño número de componentes principales $A \ll N$, típico en datos espectroscópicos.

Una vez establecido el número de PCs, el estudio de los gráficos de *scores* y *loadings* aporta información sobre el sistema. Los *scores* son útiles para ver variaciones en los datos en un menor número de dimensiones. El gráfico de dispersión de PCs (generalmente PC1 vs. PC2 cuando ambos explican un porcentaje elevado de la varianza explicada) revela la relación existente entre las muestras, mostrando la existencia de *outliers* como puede observarse en ejemplo de la Figura 32. Los *loadings* son útiles para determinar cuáles son las variables originales más importantes.

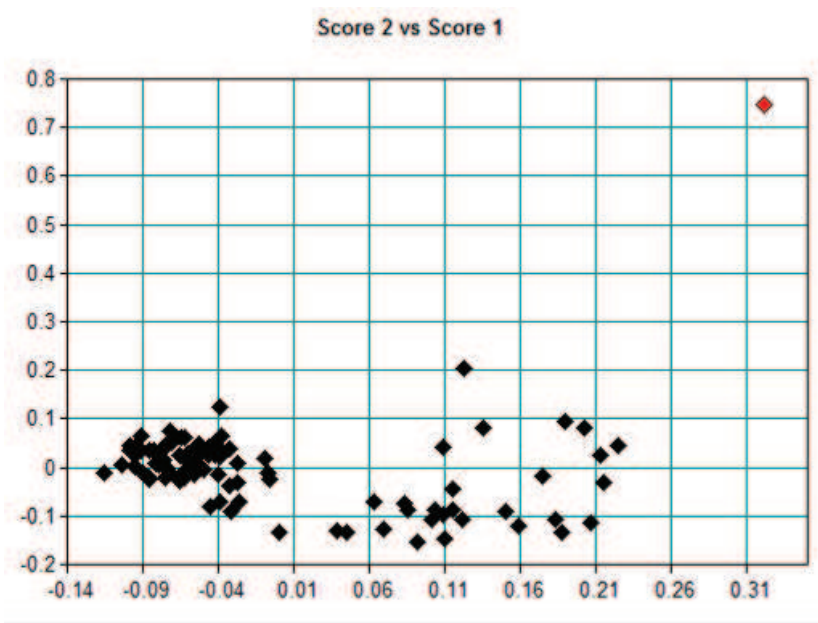


Figura 32. Ejemplo de representación de los dos primeros scores en un estudio de PCA. Cada punto negro representa una muestra y el punto rojo representa un outlier (Fuente: Elaboración propia).

Una vez eliminada la información redundante y los outliers, se procede al cálculo de la ecuación que nos permitirá correlacionar los valores de referencia con la información espectral NIR, y así obtener el modelo de predicción necesario para el análisis de muestras desconocidas. Para ello existen diferentes métodos de regresión multivariable (Naes *et al.*, 2002; Burns & Ciurczak, 2009), siendo los más utilizados en las aplicaciones cuantitativas NIR la regresión lineal múltiple (MLR), la regresión por componentes principales (PCR) y la regresión mediante

mínimos cuadrados parciales (PLS), que ha sido la utilizada en este trabajo para el cálculo de las ecuaciones de predicción.

En la regresión de PLS las nuevas variables ortogonales no solo se calculan a partir de la matriz de datos espectrales, sino que considera también la matriz de los datos de referencia. De este modo, las nuevas variables maximizan la varianza explicada de la matriz espectral de forma que sea relevante para predecir los parámetros de la matriz con los datos de referencia (Wold *et al.*, 2001).

➤ **Desarrollo del modelo de calibración.**

La fiabilidad del modelo de calibración se evalúa inicialmente mediante un proceso de validación cruzada (llamado también validación interna), en el que se calculan distintas ecuaciones y se procede a seleccionar aquella que mejor predice las muestras (la que tiene un valor más alto del coeficiente de correlación y más bajo del error estándar de validación cruzada, que se comentarán posteriormente).

Esta técnica descrita por Stone, consiste en una validación basada únicamente en los datos empleados en la etapa de calibración (Stone, 1974). Con ello se logra obtener una estimación de la capacidad de predicción de una ecuación más real. En este procedimiento, el grupo de muestras de calibración es segmentado repetidamente en subgrupos, reservando uno para validar y usando los restantes en la calibración, en forma iterativa, hasta que todos los grupos hayan sido empleados en la validación como puede verse en la Figura 33. Este método permite realizar una validación, aun cuando por el número reducido de muestras, no se pueda hacer una validación externa. Con ello se logra obtener una estimación de la capacidad de predicción de una ecuación más real que la obtenida durante el desarrollo del modelo de calibración.

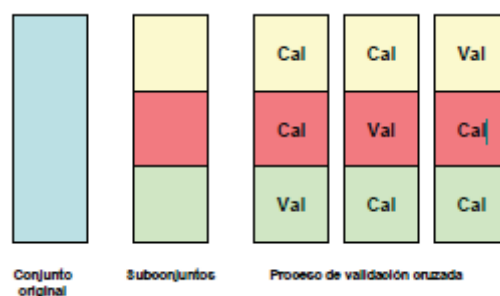


Figura 33. Esquema del proceso de validación cruzada.

➤ **Validación del modelo de calibración.**

Después de haber desarrollado distintas ecuaciones de calibración se ha de validar nuevamente la fiabilidad del modelo de calibración mediante la predicción de muestras que no hayan intervenido en la misma, utilizando para ello diversos estadísticos. Este proceso se denomina etapa de validación (llamada también validación externa), mientras que las muestras empleadas en dicha etapa se designan como colectivo de validación.

La etapa de validación consiste en la comparación del valor verdadero y el valor estimado (Massart *et al.*, 1997). Considerando, en este caso, el valor verdadero a aquel obtenido mediante el método de referencia, mientras que el valor estimado será el predicho por la ecuación NIR. Actualizar los modelos y conjuntos de datos con nuevas muestras permite comprobar la exactitud, reproducibilidad y robustez de los modelos generados a lo largo del tiempo, como viene representado en la Figura 34.

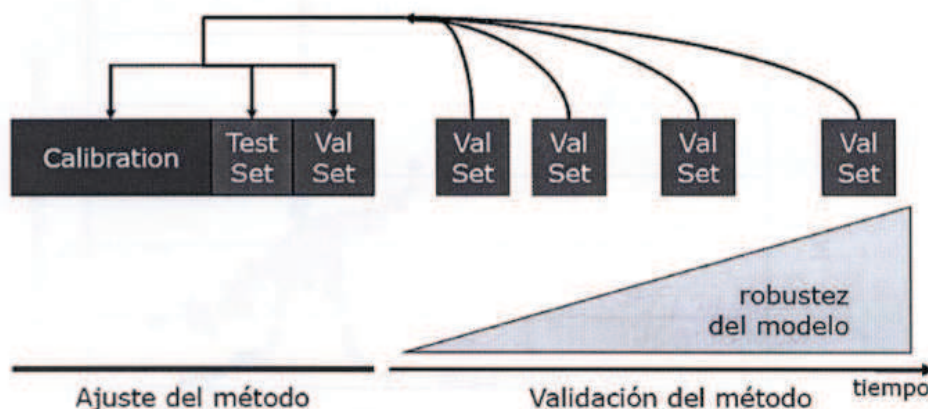


Figura 34. Representación de cómo aumenta la robustez de un modelo quimiométrico si se van aumentando el número de muestras y realizando validaciones a lo largo del tiempo (Serrano, 2013).

Los estadísticos empleados en la evaluación, selección y validación de las ecuaciones de calibración son los siguientes:

- Coeficiente de determinación (R^2). Establece una correlación entre los datos primarios obtenidos y los predichos por las ecuaciones de calibración para un determinado parámetro. Se busca el valor de R^2 más próximo a 1. Viene definido por la siguiente ecuación (elevando el resultado al cuadrado), donde y_{cali} e y_{teoi} son, respectivamente, las concentraciones calculadas y teóricas para cada una de las muestras y \bar{y}_{teo} es el valor medio teórico.

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{cali} - \bar{y}_{tso})^2}{\sum_{i=1}^N (y_{tsoi} - \bar{y}_{tso})^2}}$$

Se puede calcular este mismo parámetro con los datos de la validación cruzada, obteniendo el R^2_{CV} , el cual, indica el porcentaje de la variación existente en el grupo de validación cruzada que puede ser explicado por el modelo. Para este estadístico se pueden tener en cuenta los criterios interpretativos expuestos por Shenk y Westerhaus (Shenk & Westerhaus, 1996) según los cuales:

- Un valor de $R^2 > 0,90$ indica que la calibración es excelente.
 - Si $0,89 > R^2 > 0,70$ la calibración se puede considerar buena.
 - Si $0,69 > R^2 > 0,50$, el modelo obtenido permitiría una adecuada discriminación entre las muestras de alto, medio y bajo contenido del parámetro en cuestión.
- Error estándar de calibración (SEC). Es el error asociado a las diferencias existentes entre las medidas primarias obtenidas por los métodos de referencia y los resultantes del análisis NIR para los parámetros analíticos determinados en las muestras utilizadas en la calibración, por lo que se requiere que sea el menor posible. Viene definido por la siguiente ecuación, donde N es el número de muestras utilizadas en el calibrado, p el número de variables que se utilizan en la ecuación del modelo; y_{cali} e y_{teoi} son, respectivamente, las concentraciones calculadas y teóricas para cada una de las muestras.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{cali} - y_{tsoi})^2}{N - p - 1}}$$

- Error típico de validación cruzada (ETVC) o error de los residuales para el colectivo de validación cruzada (SECV), el cual ha de ser el menor posible. El procedimiento de validación cruzada utilizado por el Software OPUS selecciona el número de factores de acuerdo al valor más bajo de SECV y, posteriormente, calcula un nuevo modelo con dicho número de términos. El valor de SECV final se calcula como la raíz cuadrada de la media de los valores de los SECV

de los distintos pases de validación cruzada al cuadrado. Viene definido en la siguiente ecuación, donde el BIAS se define como la media de los residuales, siendo estos la diferencia entre el valor del laboratorio (y_{cali}) y el valor predicho (y_{teoi}).

$$SECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{\text{cali}} - y_{\text{teoi}} - \text{BIAS})^2}{N - 1}}$$

$$\text{BIAS} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{\text{cali}} - y_{\text{teoi}})$$

- La relación entre la desviación estándar y el error típico de validación cruzada o de predicción (*RPD*). Este cociente ha de ser menor o igual a 3, aunque un valor de 2,5 es aceptable (Williams, 2001).
- Por último, con un conjunto externo de muestras validación, que no han sido incluidas en el proceso de validación, se calcula el error estándar de predicción (*SEP*), el cual viene definido por la siguiente ecuación:

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{\text{cali}} - y_{\text{teoi}})^2}{N}}$$

6.4 Tecnología NIR y biocombustibles sólidos.

La aplicabilidad de la tecnología NIR al sector de los biocombustibles sólidos no ha sido desarrollada con el rigor y la extensión que requieren la precisión y exactitud de modelos quimiométricos fiables y robustos capaces de ser utilizados a nivel industrial para la toma de decisiones, y como herramienta analítica en las transacciones comerciales de estos productos.

Las investigaciones básicas llevadas a cabo por diferentes grupos no han sido suficientes como conocimiento generado que pueda ser implementado en un instrumento NIR y aplicado a las necesidades industriales del sector de la biomasa. La investigación sobre cuáles son los equipos NIR adecuados a un tipo de material biomásico en función de la calidad de la señal generada, tecnología de generación de señal y selección de la longitud de onda, procedimientos de toma de muestra, implementación de nuevos métodos analíticos de

predicción, etc., son aspectos complejos de abordar desde la diversificación que ofrece el conocimiento, hasta el momento del desarrollo de esta Tesis, generado por la investigación básica asociada. Así mismo, y como aspecto más relevante e innovador del desarrollo del presente trabajo, ninguna investigación encontrada en la bibliografía sobre implementación de la tecnología NIR en el sector de los biocombustibles sólidos se ha desarrollado con el enfoque principal de su aplicabilidad en la industria.

Por ello, desde el conocimiento más profundo de las características físico-químicas de los residuos del olivar, especialmente del hueso de aceituna, como biocombustibles sólidos, pasando por la selección adecuada de la electrónica espectroscópica necesaria y conociendo y aplicando las estrategias matemáticas y quimiométricas adecuadas, se ha llegado a la solución tecnológica de la necesidad industrial.

Este trabajo ha fundamentado su metodología en dos estrategias paralelas bajo un mismo objetivo en I+D, la investigación de la tecnología NIR como herramienta básica para el conocimiento de las propiedades energéticas de los biocombustibles, y el desarrollo de modelos quimiométricos de predicción adecuados a las necesidades de control de calidad y toma de decisiones en las transacciones comerciales de este sector a nivel industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- AEBIOM (2011). Annual Statistical Report on the contribution of biomass to the energy system in the EU27.
- AENOR (2011). UNE-EN 14961-1 Biocombustibles sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 1: Requisitos generales.
- AENOR (2013). UNE-EN 16214-1 Criterios de sostenibilidad para la producción de biocombustibles y biolíquidos para aplicaciones energéticas. Principios, criterios, indicadores y verificadores. Parte 1: Terminología.
- AENOR (2014a). UNE-EN ISO 17225-1 Biocombustibles Sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 1: Requisitos generales.
- AENOR (2014b). UNE 164003 Biocombustibles Sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Hueso de aceituna.
- AENOR (2014c). UNE-EN ISO 17225-2 Biocombustibles Sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 2: Clases de pélets de madera.
- AENOR (2014d). UNE-EN ISO 17225-4 Biocombustibles Sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 4: Clases de astillas de madera.
- AENOR (2014e). UNE-EN ISO 17225-5 Biocombustibles Sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 5: Clases de leña de madera.
- AENOR (2015). UNE-EN ISO 16559 Biocombustibles Sólidos. Terminología, definiciones y descripciones.
- Agencia Andaluza de la Energía (AAE) (2013). La biomasa en Andalucía.
- Agencia Andaluza de la Energía (AAE) (2014). Datos energéticos de Andalucía en 2013.
- Alamprese,C., Casale,M., Sinelli,N., Lanteri,S. & Casiraghi,E. (2013). Detection of minced beef adulteration with turkey meat by UV-vis, NIR and MIR spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology*, **53**, 225-232.
- APPA (2009). Comunicado de prensa: "El desarrollo de la biomasa generaría inversiones por más de 4000 millones de euros y la creación de 24000 empleos".
- Arjona,R., Garcia,A. & Ollero,P. (1999). The drying of alpeorujo, a waste product of the olive oil mill industry. *Journal of Food Engineering*, **41**, 229-234.
- Arrigo,N.M., Jiménez,M.P. & Palma,R.M. (2005). Residuos de poda compostados y sin compostar: uso potencial como enmienda orgánica en suelo. *Ciencia del suelo*, **23**, 87-92.
- Arvanitoyannis,I.S., Kassaveti,A. & Stefanatos,S. (2007). Current and potential uses of thermally treated olive oil waste. *International Journal of Food Science & Technology*, **42**, 852-867.

- Arvelakis,S., Gehrman,H., Beckmann,M. & Koukios,E.G. (2003). Agglomeration problems during fluidized bed gasification of olive-oil residue: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments. *Fuel*, **82**, 1261-1270.
- Asociación Nacional de empresas forestales (ASEMFO) (2013). Informe final del programa piloto: La energía de nuestros antepasados.
- Asociación para la Difusión de la Biomasa en España (ADABE) (2013). Biocombustibles sólidos.
- AVEBIOM (2008). Manual de combustibles de madera.
- AVEBIOM (2011). Spain Pellet Report.
- AVEBIOM (2013). Manual para la certificación de pellets de madera para usos térmicos.
- AVEBIOM (2014). BIOMASUD project - <http://biomasud.eu>.
- Axrup,L., Markides,K. & Nilsson,T. (2000). Using miniature diode array NIR spectrometers for analysing wood chips and bark samples in motion. *Journal of Chemometrics*, **14**, 561-572.
- Barnes,R.J., Dhanoa,M.S. & Lister,S.J. (1989). Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Appl Spectrosc*, **43**, 772-777.
- Bautista,M. (2009). Avances En La Aplicación De La Espectroscopia NIR En La Industria Farmacéutica. Introducción a PAT y Técnicas De Imagen. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Dpto. de Química.
- Beebe,K.R., Pell,R.J. & Seasholtz,M.B. (1998). Chemometrics. A Practical Guide. John Wiley & sons. New York.
- Ben Driss Alami,S. (2010). Aprovechamiento De Hueso De Aceituna. Biosorción De Iones Metálicos. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Química.
- Bertrand,D. & Dufour,E. (2000). La Spectroscopie Infrarouge Et Ses Applications Analytiques.
- BIOPLAT (Plataforma tecnológica española de la biomasa) (2012a). Documento de visión a 2030.
- BIOPLAT (Plataforma tecnológica española de la biomasa) (2012b). Plan de Implementación a 2015 del sector español de la bioenergía.
- BIOPLAT (Plataforma tecnológica española de la biomasa) (2014). Biorrefinería. Oportunidades de crecimiento, Tecnologías emergentes y Agentes clave.

- Blázquez,G., Hernainz,F., Calero,M. & Ruiz-Nuñez,L.F. (2005). Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, **40**, 2649-2654.
- BP (2014). BP Statistical Review of World Energy 2014.
- BP (2015). Oil Reserves. Energy Charting Tool. Último Acceso: Marzo 2015 <http://Statsreview.Bp.Com/Energychartingtool/Tool.Html>.
- Burns,D.A. & Ciurczak,E.W. (2009). Handbook of Near-Infrared Analysis, 3rd Ed.
- Calero,M., Hernainz,F., Blázquez,G., Martín-Lara,M.A. & Tenorio,G. (2009). Biosorption kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb (II) in aqueous solutions by olive stone. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **26**, 265-273.
- Campoy,M. (2009). Gasificación De Biomasa y Residuos En Lecho Fluidizado: Estudios En Planta Piloto. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
- Cara,C., Ruiz,E. & Moura,P. (2012). Production, purification and characterisation of oligosaccharides from olive tree pruning autohydrolysis. *Industrial Crops and Products*, **40**, 225-231.
- Carraro,L., Trocino,A. & Xiccato,G. (2010). Dietary supplementation with olive stone meal in growing rabbits. *Italian Journal of Animal Science; Vol 4, No 3s (2005): Proceedings of the 13th International Symposium "Animal Science Days"*.
- Casal,C. (2013). Implantación De La Tecnología NIRS En Aplicaciones in-Situ Como Herramienta De Apoyo a Las Decisiones En El Sector Primario. Trabajo fin de Máster. Universidad de Oviedo.
- Castillo,M. (2007). Aplicación De La Espectroscopia NIR Al Control Analítico De Procesos De La Industria Química. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de Química.
- Chum,H.L. & Overend,R.P. (2001). Biomass and renewable fuels. *Fuel Processing Technology*, **71**, 187-195.
- Comisión Europea (2001). Libro Verde: Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético.
- Comisión Europea (2005a). Biomass: Green Energy for Europe.
- Comisión Europea (2005b). Plan de acción sobre la biomasa.
- Comisión Europea (2008). Eficiencia energética: alcanzar el objetivo del 20%.
- Comisión Europea (2011). Libro Verde. Del reto a la oportunidad: hacia un marco estratégico común para la financiación de la investigación y la innovación por la UE.

- Coppa,M., Revello-Chion,A., Giaccone,D., Ferlay,A., Tabacco,E. & Borreani,G. (2014). Comparison of near and medium infrared spectroscopy to predict fatty acid composition on fresh and thawed milk. *Food Chemistry*, **150**, 49-57.
- Corella,J., Toledo,J.M. & Padilla,R. (2004). Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better? *Energy & Fuels*, **18**, 713-720.
- CORES (2012). Informe estadístico anual 2012.
- Cowie,A.L. & Gardner,W.D. (2007). Competition for the biomass resource: Greenhouse impacts and implications for renewable energy incentive schemes. *Biomass & Bioenergy*, **31**, 601-607.
- Cuevas,M., Sánchez,S., Bravo,V., Cruz,N. & García,J.F. (2009). Fermentation of enzymatic hydrolysates from olive stones by *Pachysolen tannophilus*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **84**, 461-467.
- Davis,M.L. & Barstow,T.J. (2013). Estimated contribution of hemoglobin and myoglobin to near infrared spectroscopy. *Respiratory Physiology & Neurobiology*, **186**, 180-187.
- Dhanoa,M.S., Lister,S.J. & Barnes,R.J. (1995). On the scales associated with near-infrared reflectance difference spectra. *Appl.Spectrosc.*, **49**.
- El-Sheikh,A.H., Newman,A.P., Al-Daffae,H.K., Phull,S. & Cresswell,N. (2004). Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 151-164.
- Energiza (2012). Biomasa y Recurso Biomásico.
- EurObserv'ER (2014). Baromètre Biomasse Solide.
- European Environment Agency (EEA) (2005). How much biomass can Europe use without harming the environment?
- European Technology Platform on Renewable Heating and Cooling (RHC) (2011). Common Vision for the Renewable Heating & Cooling sector in Europe.
- Eurostat (2015). Supply, Transformation and Consumption of Renewable Energies - Annual Data. Último Acceso: Marzo 2015 <http://Ec.Europa.Eu/Eurostat>.
- FAOSTAT (2015). FAOSTAT data base. Último Acceso: Marzo 2015 <http://faostat3.fao.org/>
- Fernández Díez,M.J. (1961). Las proteínas de la semilla de Aceitunas. La fracción soluble en agua destilada. *Grasas y Aceites*, **12**, 67-72.
- Fernández,J. (2006). Materias primas para producción de biocombustibles sólidos. 5^{as} Jornadas abulenses de energías renovables - Ávila.

- Fernández-Bolaños, J., Felizón, B., Brenes, M., Guillén, R. & Heredia, A. (1998). Hydroxytyrosol and Tyrosol as the main compounds found in the phenolic fraction of steam-exploded olive stones. *JAACS*, **75**, 1643-1649.
- Fernández-Bolaños, J., Felizón, B., Heredia, A., Guillén, R. & Jiménez, A. (1999). Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. *Bioresource Technology*, **68**, 121-132.
- Fernández-Bolaños, J., Felizón, B., Heredia, A., Rodríguez, R., Guillén, R. & Jiménez, A. (2001). Steam-explosion of olive stones: hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Bioresource Technology*, **79**, 53-61.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J. & Serarols, J. (2006). Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, **50**, 132-140.
- Flavin C. & Dunn S. (1998). Climate of opportunity: Renew Energy after Kyoto. Renew Energy Policy Project. <http://www.repp.org/>.
- FOCER (2002). (Fortalecimiento de la Capacidad en Energía Renovable para América Central). Manuales sobre energía renovable. Biomasa.
- Fundación CONAMA (2010). Situación actual de la biomasa y tendencias del futuro.
- Fundación CTAER (2015). Laboratorio de biocombustibles sólidos. Área de biomasa.
- García, A. (2013). Optimization of the Pelletization Process of Agricultural Wastes Originating From Olive Farms for Their Application in Domestic Boilers. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Civil.
- García-Ibañez, P., Cabanillas, A. & García-Ybarra, P.L. (2001). A pilot scale circulating fluidised bed plant for orujillo gasification. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion I* pp. 209-220.
- García-Ibañez, P., Cabanillas, A. & Sánchez, J.M. (2004). Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidised bed reactor. Preliminary results. *Biomass and Bioenergy*, **27**, 183-194.
- García-Maraver, A., Terron, L.C., Ramos-Ridao, A. & Zamorano, M. (2014). Effects of mineral contamination on the ash content of olive tree residual biomass. *Biosystems Engineering*, **118**, 167-173.
- García-Maraver, A., Zamorano, M., Ramos-Ridao, A. & Díaz, L.F. (2012). Analysis of olive grove residual biomass potential for electric and thermal energy generation in Andalusia (Spain). *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **16**, 745-751.
- Gillon, D., Hernando, C., Valette, J.C. & Joffre, R. (1997). Fast estimation of the calorific values of forest fuels by near infrared-reflectance spectroscopy. *Canadian Journal of Forest Research*, **27**, 760-765.

- Goddu,R.F. & Delker,D.A. (1960). Spectra-structure correlations for the near-infrared region. **32**, 140-141.
- Gómez-Barea,A., Arjona,R. & Ollero,P. (2005). Pilot-Plant Gasification of Olive Stone: a Technical Assessment. *Energy & Fuels*, **19**, 598-605.
- Hannah,L. (2011). Chapter 16 - Mitigation: Reducing Greenhouse Gas Emissions, Sinks, and Solutions. *Climate Change Biology* pp. 339-356. Academic Press, London.
- Hashiramoto,O. (2007). Wood-product trade and policy issue. Cross-sectoral policy developments in forestry. 24-35.
- Heredia-Moreno,A., Guillén-Bejarano,R., Fernández-Bolaños,J. & Rivas-Moreno,M. (1987). Olive stones as a source of fermentable sugars. *Biomass*, **14**, 143-148.
- Herschel,W. (1800). Investigation of the power of the prismatic colours to heat and illuminate objects. *Philosophical Transactions of The Royal Society*, **90**, 255-283.
- Holdren JP & Smith KR (2000). Energy, the environment and health. World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability. United Nations Development Programme. 62-109. New York.
- Huang,Y., Min,S., Duan,J., Wu,L. & Li,Q. (2014). Identification of additive components in powdered milk by NIR imaging methods. *Food Chemistry*, **145**, 278-283.
- IDAE (1999). Plan de Fomento de las Energías Renovables en España.
- IDAE (2004). Eficiencia energética y energías renovables.
- IDAE (2005). Plan de Energías Renovables en España 2005-2010.
- IDAE (2007a). Biomasa: Gasificación.
- IDAE (2007b). Manuales de energías renovables 2. Energía de la biomasa.
- IDAE (2007c). Biomasa: Maquinaria agrícola y forestal.
- IDAE (2010). Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España 2011 - 2020.
- IDAE (2011a). Situación y potencial de generación de biogás. Estudio técnico PER 2011-2020.
- IDAE (2011b). Evaluación del potencial de energía de la biomasa.
- IDAE (2012). Mapa Tecnológico: Calor y Frío Renovables.
- IDAE (2015). Informe Estadístico De Energías Renovables 2013. Último Acceso: Marzo 2015 - <http://Informeestadistico.Idae.Es/T1.Htm>.

- Inarejos-García,A.M., Gómez-Alonso,S., Fregapane,G. & Salvador,M.D. (2013). Evaluation of minor components, sensory characteristics and quality of virgin olive oil by near infrared (NIR) spectroscopy. *Food Research International*, **50**, 250-258.
- International Energy Agency (IEA) (2013). The biogas handbook. Science, production and applications.
- International Energy Agency (IEA) (2014a). Tracking Clean Energy Progress.
- International Energy Agency (IEA) (2014b). Key World Energy Statistics.
- International Energy Agency (IEA) (2014c). CO₂ emissions from fuel combustion.
- International Olive Oil Council (2015). Series estadísticas. Último Acceso: Marzo 2015 <http://www.internationaloliveoil.org/>.
- IPCC (2014). Climate Change 2014. Synthesis Report.
- Jenkins,B.M., Bakker,R.R. & Wei,J.B. (1996). On the properties of washed straw. *Biomass and Bioenergy*, **10**, 177-200.
- Junta de Andalucía (2003). Plan Energético de Andalucía 2003-2006.
- Junta de Andalucía (2007). Plan Andaluz de Sostenibilidad energética 2007-2013.
- Junta de Andalucía (2009). Análisis de la incidencia de la supresión de la quema de residuos agrícolas sobre la reducción de emisiones de gases contaminantes en Andalucía.
- Junta de Andalucía (2010). Potencial energético de los subproductos de la industria olivarera de Andalucía.
- Junta de Andalucía (2012). Biomasa Forestal en Andalucía. 1. Modelos de existencias, crecimiento y producción. Coníferas.
- Junta de Andalucía (2014). Estrategia Energética de Andalucía 2014-2020. 42, 12-15.
- Junta de Andalucía (2015a). Estrategia de Innovación de Andalucía 2020, RIS3 Andalucía.
- Junta de Andalucía (2015b). Programa de Desarrollo Rural de Andalucía 2014 - 2020.
- Kamruzzaman,M., ElMasry,G., Sun,D.W. & Allen,P. (2013). Non-destructive assessment of instrumental and sensory tenderness of lamb meat using NIR hyperspectral imaging. *Food Chemistry*, **141**, 389-396.
- Karekezi,S. & Kithyoma,W. (2006). Bioenergy and Agriculture: Promises and Challenges. Bioenergy and the Poor. In: 2020 Vision for Food, Agriculture, and the Environment. International Food Policy Research Institute, Washington DC, USA.

- Karlsdottir, M.G., Arason, S., Kristinsson, H.G. & Sveinsdottir, K. (2014). The application of near infrared spectroscopy to study lipid characteristics and deterioration of frozen lean fish muscles. *Food Chemistry*, **159**, 420-427.
- Kimiya, T., Sivertsen, A.H. & Heia, K. (2013). VIS/NIR spectroscopy for non-destructive freshness assessment of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) fillets. *Journal of Food Engineering*, **116**, 758-764.
- Kowalski, B.R. (1975). Chemometrics: Views and propositions. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **15**, 201-203.
- La Cal, J.A. (2013). Viabilidad De La Integración De Una Planta De Gasificación De Biomasa. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén. Departamento de Ingeniería Eléctrica.
- Lestander, T.A. & Geladi, P. (2003). NIR spectroscopic measurement of moisture content in Scots pine seeds. *Analyst*, **128**, 389-396.
- Liu, L., Ye, X.P., Womac, A.R. & Sokhansanj, S. (2010). Variability of biomass chemical composition and rapid analysis using FT-NIR techniques. *Carbohydrate Polymers*, **81**, 820-829.
- Llorente, M.J.F., Laplaza, J.M.M., Cuadrado, R.E. & García, J.E.C. (2006). Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion. *Fuel*, **85**, 1157-1165.
- López, F., Ariza, J., Pérez, I. & Jiménez, L. (2000). Comparative study of paper sheets from olive tree wood pulp obtained by soda, sulphite or kraft pulping. *Bioresource Technology*, **71**, 83-86.
- Luaces, P., Pérez, A.G. & Sanz, C. (2003). Role of Olive Seed in the Biogenesis of Virgin Olive Oil Aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 4741-4745.
- Maestro-Durán, R., Cabello, R.L., Ruíz-Gutiérrez, V., Fiestas, P. & Vázquez-Roncero, A. (1994). Glucósidos fenólicos amargos de las semillas del olivo (*Olea europea*). *Grasas y Aceites*, **5**, 332-335.
- Marchal, R., Ropars, M., Pourquié, J., Fayolle, F. & Vandecasteele, J.P. (1992). Large-scale enzymatic hydrolysis of agricultural lignocellulosic biomass. Part 2: Conversion into acetone-butanol. *Bioresource Technology*, **42**, 205-217.
- Martínez, M.L., Torres, M.M., Guzmán, C.A. & Maestri, D.M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, **23**, 23-28.
- Massart, D.L., Vandegiste, B.G.M., Buydens, S.D.J., Lewi, P.J. & Smeyers, J. (1997). Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Elsevier. Amsterdam.
- Matos, M., Barreiro, M.F. & Gandini, A. (2010). Olive stone as a renewable source of biopolyols. *Industrial Crops and Products*, **32**, 7-12.

- Maymione,B., Battaglini,A. & Tiberio,M. (1961). Ricerche sul valore nutritivo della sansa d'olive. *Alimentazione Animale*, **5**, 219-250.
- Miner,R. (2010). Biomass Carbon Neutrality. National Council for Air and Stream Improvement (NCASI).
- Mingo,M. & Romero,J.M. (1953). Estudio Químico-Analítico del Aceite de Huesos de Aceitunas. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **47**, 553-585.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2013). Plan Nacional de la Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera 2013 - 2016: Plan Aire.
- Ministerio de Industria, Energía y Turismo (2011). La Energía en España. Gobierno de España.
- Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (2007). Real Decreto 661/2007, de 25 de mayo, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial. Gobierno de España.
- Ministerio de Medio Ambiente (2007). Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia. Horizonte 2007-2012-2020. Gobierno de España.
- Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino (2009). Libro Verde de Medio Ambiente Urbano. Tomo II. Gobierno de España.
- Miyano,T., Kano,M., Tanabe,H., Nakagawa,H., Watanabe,T. & Minami,H. (2014). Spectral fluctuation dividing for efficient wavenumber selection: Application to estimation of water and drug content in granules using near infrared spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutics*, **475**, 504-513.
- Mohammadi,F.F., Harrison,J.T., Czarnota,A. & Leonard,C. (2005). Nonabrasive sensory exfoliating system. [US 20050169868].
- Montané,D., Salvadó,J., Torras,C. & Farriol,X. (2002). High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. *Biomass and Bioenergy*, **22**, 295-304.
- Murray,I. (2004). Scattered information: Philosophy and practice of near infrared spectroscopy. 1-12.
- Myrely,R.C., Nicholson,M.D., Katzen,R. & Taylor,J.M. (1981). The forest refinery. *Chemtech*, **11**, 186-192.
- Naciones Unidas (1992). Rio Declaration on Environment and Development.
- Naciones Unidas (1998). Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.
- Naciones Unidas (2012). Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Kyoto Protocol. 18th session. Doha (Catar).

- Naes,T., Isaksson,T., Fearn,T. & Davies,T. (2002). A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. NIR Publications. Chichester, UK.
- Naik,S., Goud,V.V., Rout,P.K., Jacobson,K. & Dalai,A.K. (2010). Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy*, **35**, 1624-1631.
- Niaounakis,M. & Halvadakis,C.P. (2006). Chapter 2 Characterization of olive processing waste. *Waste Management Series. Olive Processing Waste Management Literature Review and Patent Survey* pp. 23-64. Elsevier.
- Nogués,F.S. (2010). Energía De La Biomasa (Volumen I). Prensas de la Universidad de Zaragoza.
- Nomiyama,T., Aihara,N., Chitose,A., Yamada,M. & Tojo,S. (2014). Chapter 2 - Biomass as Local Resource. *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems* (ed. by S.Tojo and T.Hirasawa), pp. 7-17. Academic Press, Boston.
- Observatorio Industrial del Sector de Fabricantes de Bienes de Equipo (2011). Biomasa. Oportunidades para el sector de fabricantes de Bienes de equipo. Ministerio de Industria, Energía y Turismo. Gobierno de España.
- Ollero,P., Serrera,A., Arjona,R. & Alcantarilla,S. (2003). The CO₂ gasification kinetics of olive residue. *Biomass & Bioenergy*, **24**, 151-161.
- Omer,A.M. (2008). Energy, environment and sustainable development. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **12**, 2265-2300.
- Ortíz,I. & Quintero,R. (2014). Chapter 4 - Recent Advancements in Pretreatment Technologies of Biomass to Produce Bioenergy. *Bioenergy Research: Advances and Applications* (ed. by V.K.Gupta, M.G.Tuohy, C.P.Kubicek, J.Saddler and F.Xu), pp. 57-69. Elsevier, Amsterdam.
- Osborne,B.G., Fearn,T. & Hindle,P.H. (1993). Practical NIR Spectroscopy With Applications in Food and Beverage Analysis. 2nd Ed. Harlow, Essex, UK: Longman Scientific and Technical.
- Osorio,J.G., Stuessy,G., Kemeny,G.J. & Muzzio,F.J. (2014). Characterization of pharmaceutical powder blends using in situ near-infrared chemical imaging. *Chemical Engineering Science*, **108**, 244-257.
- Panwar,N.L., Kothari,R. & Tyagi,V.V. (2012). Thermo chemical conversion of biomass - Eco friendly energy routes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 1801-1816.
- Park,J.I., Liu,L., Philip Ye,X., Jeong,M.K. & Jeong,Y.S. (2012). Improved prediction of biomass composition for switchgrass using reproducing kernel methods with wavelet compressed FT-NIR spectra. *Expert Systems with Applications*, **39**, 1555-1564.

- Parlamento Europeo y del Consejo (2001). Directiva 2001/77/CE relativa a la promoción de la electricidad generada a partir de fuentes de energías renovables en el mercado interior de la electricidad.
- Parlamento Europeo y del Consejo (2003). Directiva 2003/30/CE relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte.
- Pastor Muñoz-Cobo, M. & Humanes Guillén, J. (2006). Poda del olivo, moderna olivicultura. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca.
- Peinado, A. (2005). Aplicación y Desarrollo De Técnicas Quimiométricas Para El Seguimiento De Fermentaciones Alcohólicas. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Pérez, J.A. (2008). Estudio Del Pretratamiento Con Agua Caliente En Fase Líquida De La Paja De Trigo Para Su Conversión Biológica a Etanol. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén. Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales.
- Prevolnik, M., Candek-Potokar, M. & Skorjanc, D. (2004). Ability of NIR spectroscopy to predict meat chemical composition and quality - A review. *Czech Journal of Animal Science*, **49**, 500-510.
- Prieto, N. (2006). Aplicación De La Tecnología NIRS Para Estimar Parámetros Indicativos De La Calidad De La Carne De Vacuno. Tesis Doctoral. Universidad de León. Dpto. Producción Animal I.
- PROBIOGAS (2009). Manual de Estado del Arte de la Co-digestión Anaerobia de Residuos Ganaderos y Agroindustriales.
- Pronobis, M. (2005). Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass and Bioenergy*, **28**, 375-383.
- Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydin, E. & Pütün, E. (2005). Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*, **87**, 25-32.
- Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S., Di Loreto, G., Iannucci, E., Lucera, L. & Russi, F. (2002a). Acylglycerol and Fatty Acid Components of Pulp, Seed, and Whole Olive Fruit Oils. Their Use to Characterize Fruit Variety by Chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 3775-3779.
- Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S., Di Loreto, G., Iannucci, E., Lucera, L. & Russi, F. (2002b). Sterol and alcohol components of seed, pulp and whole olive fruit oils. Their use to characterise olive fruit variety by multivariate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **82**, 854-859.
- Raymond, C.A. & Schimleck, L.R. (2002). Development of near infrared reflectance analysis calibrations for estimating genetic parameters for cellulose content in *Eucalyptus globulus*. *Canadian Journal of Forest Research*, **32**, 170-176.

- Real Academia Española (2001). Diccionario de la Lengua Española, 21ª Edición.
- Reisman,W.M., Shuler,M.S., Kinsey,T.L., Cole,A.L., Whitesides,J., Davila,M.G., Smith,E.K. & Moore,T.J. (2013). Relationship between Near Infrared Spectroscopy and Intra-compartmental Pressures. *The Journal of Emergency Medicine*, **44**, 292-298.
- Rentizelas,A., Tolis,A. & Tatsiopoulos,I. (2006). Effect of greenhouse gas emissions trading on investment decisions for biomass-to-energy production. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, **98**, 129-138.
- Requejo,A. (2012). Las Podas De Olivo Como Materia Prima Para La Producción De Derivados De Las Hemicelulosas, Pastas Celulósicas y Bioetanol. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química.
- Rivas,M. (1983). Azúcares de la semilla de Aceitunas. Identificación por cromatografía sobre Papel y Cromatografía Gas-Líquido. *Grasas y Aceites*, **34**, 13-16.
- Rodríguez,A., Rosal,A. & Jiménez,L. (2010). Biorefinery of agricultural residues by fractionation of their components through hydrothermal and organosolv processes. *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, **67**, 14-20.
- Rodríguez,G., Lama,A., Rodríguez,R., Jiménez,A., Guillén,R. & Fernández-Bolaños,J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology*, **99**, 5261-5269.
- Romero-García,J.M., Niño,L., Martínez-Patiño,C., Álvarez,C., Castro,E. & Negro,M.J. (2014). Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends. *Bioresource Technology*, **159**, 421-432.
- Rosillo-Calle,F. & Woods,J. (2012). The Biomass Assessment Handbook. Taylor & Francis.
- Rosúa,J.M. & Pasadas,M. (2012). Biomass potential in Andalusia, from grapevines, olives, fruit trees and poplar, for providing heating in homes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 4190-4195.
- Ruiz,V. (2013). El Reto Energético. Opciones De Futuro Para La Energía. 2ª Edición. Editorial Almuzara.
- Sáez-Bastante,J., Pinzi,S., Reyero,I., Priego-Capote,F., Luque de Castro,M.D. & Dorado,M.P. (2014). Biodiesel synthesis from saturated and unsaturated oils assisted by the combination of ultrasound, agitation and heating. *Fuel*, **131**, 6-16.
- Salguero-Chaparro,L., Baeten,V., Fernández-Pierna,J.A. & Peña-Rodríguez,F. (2013). Near infrared spectroscopy (NIRS) for on-line determination of quality parameters in intact olives. *Food Chemistry*, **139**, 1121-1126.

- San Miguel,G. & Sanginés,P. (2013). Torrefaction of olive stones in a rotary kiln. Proceedings of the 21st European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, Denmark, 1462-1468.
- Santamarta,J. (2004). Las energías renovables son el futuro. Revista World Watch.
- Sattar,M.A. (1996). Role of forest biomass energy in developing countries. *Renewable Energy*, **9**, 966-970.
- Scholkmann,F., Kleiser,S., Metz,A.J., Zimmermann,R., Mata Pavia,J., Wolf,U. & Wolf,M. (2014). A review on continuous wave functional near-infrared spectroscopy and imaging instrumentation and methodology. *NeuroImage*, **85**, Part 1, 6-27.
- Serrano,A. (2013). Curso De Iniciación En Tecnología NIRS. NIRSoluciones.
- Shenk,J.S. & Westerhaus,M.O. (1995). Analysis of Agriculture and Food Products by Near Infrared Reflectance Spectroscopy. Monograph, NIRSystems.
- Shenk,J.S. & Westerhaus,M.O. (1996). Calibration the ISI way. *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*, 198-202.
- Simpson,M.B. (2005). Near-infrared spectroscopy for process analytical chemistry: Theory, technology and implementation. *Process Analytical Technology*, 39-90.
- Siracusa,G., La Rosa,A.D., Siracusa,V. & Trovato,M. (2001). Eco-Compatible Use of Olive Husk as Filler in Thermoplastic Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, **9**, 157-161.
- Skoog,D.A., Holler,F.J. & Nieman,T.A. (2001). Principios De Análisis Instrumental. McGraw-Hill.
- Spalding-Fecher,R., Winkler,H. & Mwakasonda,S. (2005). Energy and the World Summit on Sustainable Development: what next? *Energy Policy*, **33**, 99-112.
- Stark,E. & Luchter,K. (2004). Diversity in NIR instrumentation. Proceedings of 11th international conference of near infrared spectroscopy. *NIR Publications*, **13**.
- Stavropoulos,G.G. & Zabaniotou,A.A. (2005). Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, **82**, 79-85.
- Stone,M. (1974). Cross-validation choice and assessment of statistical predictions. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, **36**, 461-464.
- Suttles,S.A., Tyner,W.E., Shively,G., Sands,R.D. & Sohngen,B. (2014). Economic effects of bioenergy policy in the United States and Europe: A general equilibrium approach focusing on forest biomass. *Renewable Energy*, **69**, 428-436.

- Tejeda-Ricardez, J., Vaca-Garcia, C. & Borredon, M.E. (2003). Design of a Batch Solvolytic Liquefaction Reactor for the Valorization of Residues from the Agricultural Foodstuff. *Chemical Engineering Research and Design*, **81**, 1066-1070.
- Theodoropoulou, S., Papadimitriou, D., Zoumpoulakis, L. & Simitzis, J. (2004). Optical properties of carbon materials formed by pyrolysis of novolac-resin/biomass composites. *Diamond and Related Materials*, **13**, 371-375.
- Thygesen, L.G. & Lundqvist, S.O. (2000a). NIR measurement of moisture content in wood under unstable temperature conditions. Thermal effects in near-infrared spectra of wood (Part 1). *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 183-189.
- Thygesen, L.G. & Lundqvist, S.O. (2000b). NIR measurement of moisture content in wood under unstable temperature conditions: part 2. Handling temperature fluctuations. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 191-199.
- Toledano, A., Alegría, I. & Labidi, J. (2013). Biorefining of olive tree (*Olea europea*) pruning. *Biomass and Bioenergy*, **59**, 503-511.
- Tortosa Masiá, A.A., Buhre, B.J.P., Gupta, R.P. & Wall, T.F. (2007). Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Processing Technology*, **88**, 1071-1081.
- Ubago-Pérez, R., Carrasco-Marín, F., Fairén-Jiménez, D. & Moreno-Castilla, C. (2006). Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, **92**, 64-70.
- Van Loo S & Koppejan J (2008). *The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing*.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K. & Vassileva, C.G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, **105**, 19-39.
- Visser, H.J.M. & Kiel, J.H.A. (2001). Ash/Bed Agglomeration in Fluidized-Bed Combustion and Gasification. Report ECN-B-01-006. Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands.
- Williams, P. & Norris, K. (2001). Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists Inc. St. Paul, Minnesota, USA.
- Williams, P.C. (2001). Implementation of near-infrared technology. 2nd ed. In: Williams, P.C., Norris, K. (Eds.), *Near Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries*. American Association of Cereal Chemists, Minnesota, USA.
- Williams, P.C. & Sobering, D.C. (1996). How do we do it: A brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations. *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*, 185-188.
- Wold, S., Sjöström, M. & Eriksson, L. (2001). PLS-regression: A basic tool of chemometrics. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **58**, 109-130.

Workman,J. (1999). Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993-1999. *Appl Spectrosc Rev*, **34**, 1-89.

World Energy Council (2013). Survey of World Energy Resources.

Yilmaz,S. & Selim,H. (2013). A review on the methods for biomass to energy conversion systems design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **25**, 420-430.

CONCLUSIONES

El estudio científico de la biomasa sólida procedente del olivar como fuente de energía térmica y/o eléctrica, ha aportado información relevante para el desarrollo del sector de estos biocombustibles. Este hecho se ha constatado a partir de los resultados obtenidos en este trabajo, donde el conocimiento generado durante el desarrollo del mismo ya es utilizado por el sector industrial/empresarial. Se ha demostrado que la estandarización de los biocombustibles era una necesidad, tal y como se constata en la nueva norma UNE 164003:2014 (AENOR) que aporta las especificaciones de la calidad del hueso de aceituna, y que se ha nutrido de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Igualmente, el interés que las industrias afines han demostrado en algunas temáticas como la limpieza del hueso de aceituna o la Tecnología NIR aplicada, demuestra que las hipótesis planteadas al iniciar este trabajo de investigación reflejaban la estrategia adecuada a la problemática tecnológica identificada.

Las principales conclusiones que se extraen del trabajo de investigación desarrollado, así como las publicaciones científicas donde se han abordado, se exponen a continuación:

- El conocimiento de la variabilidad de las propiedades energéticas del hueso de aceituna es una herramienta necesaria para una eficiente valorización energética del mismo. Así, parámetros como la humedad, el cloro y las impurezas (finos y pulpa), deben ser considerados como parámetros importantes debido a su gran variabilidad en este biocombustible y a su implicación en los procesos de conversión energética posteriores a su manejo, principalmente en la combustión. (*“Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value”* y *“New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid”*).
- Se ha comprobado que los procesos de limpieza, secado y transporte llevados a cabo por empresas de tratamiento y distribuidores mejoran significativamente de cara a un aprovechamiento energético posterior, las condiciones físicas del hueso de aceituna, reduciendo la humedad, el contenido en cenizas y aumentando el poder calorífico inferior del biocombustible, además de eliminar impurezas como la pulpa y los finos. Así mismo, se resalta el hecho de llevar a cabo un tratamiento previo a su consumo doméstico (*“Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value”* y *“New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid”*).

- Se ha demostrado que existen impurezas en el hueso de aceituna, tales como la pulpa/pellejo y finos, donde existen altos elementos negativos relacionados con las emisiones nocivas, como son el azufre y el nitrógeno, y otros compuestos que están involucrados en procesos corrosivos, como son las cenizas, el cloro y algunos metales, los cuales dan lugar a los procesos de escorificación. Estas impurezas pueden ser reducidas y/o eliminadas mediante tratamientos industriales de limpieza como los que se realizan hoy en día muchas empresas de distribución.

(“New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid”).

- Las dos nuevas metodologías analíticas diseñadas para la cuantificación de pulpa y finos en hueso de aceituna, una aprovechando la diferencia de densidad entre el hueso de aceituna y la pulpa y otra mediante la Tecnología NIR, han resultado válidas para la cuantificación propuesta, gracias a la validación de las mismas llevadas a cabo y descritas en los resultados del trabajo. La elaborada a escala de laboratorio, se podría implementar como metodología de referencia para el cálculo de estos parámetros, y la basada en la tecnología NIR podrá ser utilizada para el control rutinario de calidad del hueso de aceituna en planta.

(“New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid”).

- En el estudio de la dependencia entre las propiedades físico-químicas del hueso de aceituna y de factores como la pluviosidad o el tipo de suelo donde se encuentra el olivo, no ha presentado diferencias significativas.

(“Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value”).

- La nueva ecuación obtenida y validada para el cálculo del poder calorífico superior del hueso de aceituna, basada en el análisis elemental del mismo, resulta fácil de aplicar, al requerir solamente los contenidos en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, elementos con una variabilidad menor, y precisa, al presentar un error de predicción de 0,1 MJ/kg. Esta ecuación es particularmente útil para el sector cuando no se dispone de acceso al equipamiento analítico necesario para calcular el poder calorífico superior.

(“Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value”).

- Los parámetros de calidad del hueso de aceituna limpio, comparados con otros biocombustibles estandarizados y usados comercialmente, demuestran que este subproducto de la industria del olivar presenta unas óptimas propiedades para la obtención de energía térmica mediante procesos de combustión doméstica e industrial.

(“Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study”).

- La clasificación de los parámetros de calidad del hueso de aceituna desarrollada de forma similar a la norma UNE-EN ISO 17225-2:2014, puede ser utilizada por el sector como herramienta básica para el control de calidad del producto.

(“Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study”).

- La clasificación anteriormente citada es muy completa pero el alto número de parámetros a analizar y el equipamiento analítico necesario para la misma, la convierten en una herramienta económicamente costosa y requiere largos tiempos de análisis. En base a esto, se puede obtener una clasificación precisa de calidad (valoración entre 0 y 10) de muestras de hueso de aceituna a partir del índice de calidad creado. Este índice resulta útil para comparar la calidad de dos muestras distintas, aun encontrándose en el mismo grupo de calidad bajo la norma UNE 164003:2014, y requiere menos equipamiento analítico, de manera más económica y en menos tiempo, pudiendo convertirse en una herramienta de entendimiento entre vendedor y usuario de biomasa.

(“Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study”).

- Los parámetros de calidad del hueso de aceituna, la poda del olivar y el orujillo, tales como el poder calorífico, la humedad, las cenizas, los volátiles y el análisis elemental (C, H, N) pueden ser determinados rápidamente mediante la tecnología NIR con alta exactitud y precisión. De este modo, se podría asegurar la calidad del producto que llega al consumidor.

(“Assessment of near infrared spectroscopy for energetic characterization of olive byproducts”).

- Las propiedades fisico-químicas de los combustibles derivados del olivar estudiados, relacionadas con la corrosión, como pueden ser el cloro, el azufre y

el potasio pueden ser determinados mediante Tecnología NIR, con alta exactitud y precisión.

(“Corrosive Properties Prediction from Olive Byproducts Solid Biofuel by Near Infrared Spectroscopy”).

El conjunto de conclusiones extraídas sirven de base para la formulación de nuevos caminos para la generación de conocimiento científico de valor, necesario para un avance significativo de la industria de los biocombustibles sólidos del olivar, hacia la excelencia científica y empresarial.

La generación de conocimiento científico riguroso es la mejor herramienta para el desarrollo sostenible de un sector que, aun funcionando desde hace mucho tiempo, se encontraba en un estancamiento tecnológico que repercutía negativamente en la imagen del mismo, así como en la calidad de los procesos y productos asociados al olivar.

**FUTURAS LÍNEAS DE
INVESTIGACIÓN**

Acorde al trabajo de investigación realizado y las conclusiones extraídas, se proponen las siguientes líneas de investigación que podrían llevarse a cabo para profundizar más en la solución de la problemática planteada a lo largo de esta Tesis Doctoral:

- Ensayos de combustión en laboratorio de aparatos calefactores de huesos de aceituna de distintas calidades.
- Nuevas metodologías para la reducción de elementos nocivos, como el cloro y el potasio, en biomasas como el hueso de aceituna y el orujillo.
- Aprovechamiento de los residuos generados en la industria del tratamiento de hueso (finos y pulpa). Validación técnica y económica para la generación de productos de alto valor añadido (antioxidantes, proteínas, principios activos, etc.).
- Modelos de gestión de la madera del olivo con el fin de usarla como biocombustible sólido en forma de astillas.
- Estandarización de la calidad del orujillo como biocombustible sólido.
- Aprovechamiento de las cenizas derivadas de la combustión de residuos del olivar para otros usos.
- Nuevos diseños de plantas de tratamiento (limpiado y secado) de hueso de aceituna.
- Utilización de mezclas de biomasas con la poda del olivar para procesos de astillado y peletizado.
- Planes de comunicación especializados al público del sector doméstico/residencial para el fomento del uso de los residuos del olivar como biocombustibles sólidos.
- Desarrollo de modelos de predicción de parámetros de calidad de los biocombustibles sólidos del olivar en equipos portátiles basados en la tecnología NIR.

ANEXO.

ARTÍCULOS PUBLICADOS

A continuación, se presentan los cinco artículos publicados durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, donde se pueden encontrar todas las investigaciones realizadas así como los resultados y conclusiones obtenidas.

Inicialmente, se podrá ver un estudio profundo de las características físico-químicas del biocombustible derivado del olivar mayormente utilizado a nivel doméstico, el hueso de aceituna. A partir de estas características, se presenta una ecuación para la predicción fácil de su poder calorífico a partir de su composición elemental. Gracias al estudio pormenorizado de las propiedades de este biocombustible, se continúa con una investigación donde se sugiere una clasificación del hueso de aceituna en distintas calidades según sus parámetros energéticos. Estos resultados fueron utilizados por AENOR para elaborar la actual norma de aseguramiento de calidad de este biocombustible, como ya se ha explicado durante el desarrollo de este trabajo.

Posteriormente, se podrá observar el uso de la aplicación de la tecnología NIR como técnica analítica alternativa para predecir distintos parámetros de calidad de la poda del olivar, el orujillo y el hueso de aceituna. Los resultados confirman la posible aplicación de la Espectroscopia NIR en este sector.

Por último, debido a la importancia que tiene las impurezas en el hueso de aceituna, se realiza un estudio para la búsqueda de técnicas analíticas alternativas que puedan cuantificar, a nivel de laboratorio, el porcentaje de pulpa/pellejo y de finos en una muestra de este biocombustible.

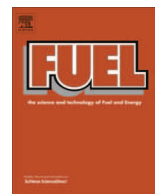
ARTÍCULO I

**Statistical evaluation of quality parameters
of olive stone to predict its heating value**



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value



J. Mata-Sánchez^a, J.A. Pérez-Jiménez^{a,*}, M.J. Díaz-Villanueva^a, A. Serrano^b, N. Núñez-Sánchez^b, F.J. López-Giménez^c

^a Department of Biomass, CTAER Andalucía Foundation, Scientific and Technology Park, GEOLIT, Jaén, Spain

^b NIRSoluciones, S.L., Rabanales 21 Science and Technology Park, Córdoba, Spain

^c Department of Rural Engineering, School of Agricultural and Forestry Engineering, Campus de excelencia internacional agroalimentario ceiA3, University of Córdoba, Spain

HIGHLIGHTS

- Olive stone energetic properties and variability of these parameters.
- Climate and geographical variability.
- Variations between olive stone quality parameters supplied by both olive-oil mills and distribution companies.
- A correlation between the ultimate analysis and higher heating values of olive stone.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2013

Received in revised form 10 June 2013

Accepted 11 June 2013

Available online 9 July 2013

Keywords:

Higher heating value (HHV)

Ultimate analysis

Proximate analysis

Solid biofuels

Olive residues

ABSTRACT

In Andalusia, residual biomass produced in the olive sector results from the large amount of olive groves and olive oil manufacturers that generate byproducts with a potentially high energy content, suitable for thermal and electrical energy production. The main residue, olive stone, is an important solid biofuel and is widely generated and consumed. Consequently, olive stone quality parameters must be studied in order to achieve an optimum energetic efficiency. Therefore, the main objective of this study is to describe olive stone energetic properties and to evaluate variability of these parameters before consumption. For this purpose, mean values, normal distributions, intervals and deviations of these parameters have been obtained and studied. Concerning to statistical results, climate and geographical variability of quality parameters has been described. Furthermore, variations between olive stone physicochemical parameters supplied by both olive oil factories and distribution companies have been calculated. Finally, a correlation between the ultimate analysis and higher heating values (HHV) of olive stone has been determined. Results obtained show that olive stone pretreatments developed by distribution companies have a significant effect on quality parameters such as moisture content and low heating value. Moreover, olive stone properties dependence on factors such as rainfall or soil type has not been confirmed. Lastly, the calculated correlation based on ultimate analysis (i.e. $\text{HHV}(\text{MJ}/\text{kg}) = 0.401C - 0.164H + 0.493N + 2.381S + 0.791$) has been developed and validated with olive stone samples with HHV range from 20 to 21 MJ/kg (dry weight). Correlation has a mean absolute error (MAE) of 0.43% and a mean bias error (MBE) of -0.12% which indicate that it can be successfully used as a more economical and faster tool to accurately estimate olive stone HHV. The HHV prediction accuracies of 14 other correlations introduced by other researchers are also compared in this study.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the European Union, amongst renewable energy sources, the largest contribution (63%) comes from biomass. Nowadays, energy from biomass already provides approximately 4% of the total EU energy supply [1]. Energy policy established by the European

Union, and its adaptation in Spain and Andalusia (Southern Spanish region) aimed at promoting renewable energy use and production. Biomass must be turned into solid biofuels to be used for bioenergy production. Solid biofuels represent about 50% of the total use of renewable energies in Spain [2] becoming a real option for thermal and electrical generation as alternative to traditional generation by fossil fuels [3]. Due to its vast forest areas and mainly agricultural use of land, the potential for biomass generation in Andalusia is high as is shown in Table 1. Within this context,

* Corresponding author.

E-mail address: joseantonio.perez@ctaer.com (J.A. Pérez-Jiménez).

olive industry presents a high potential for solid biofuel production because of the residues generated from olive groves and those by olive oil industries. Olive groves represent over 1,400,000 hectares of Andalusian cultivated land [4] and olive oil production is over 800,000 tons/year. Moreover, olive stone is one of the most important residues generated in this sector, being produced in Andalusia over 450,000 tons/year [5]. Olive table industry generates around 30,000 tons/year of olive stone and the rest of the total amount is generated in olive oil and olive pomace oil extractor industries when the olive stone is separated from the olive pulp to obtain olive oil or olive pomace oil. 99% of olive stone produced is used as solid biofuel to thermal power generation due to its high heating value, low moisture, uniform size and high density [6].

Olive stone residues aim at being consolidated in biofuels market and being commercialized through storage and distribution companies thus guaranteeing biomass characteristics and quality parameters [7].

Biofuel characterization constitutes a substantial improvement in the valuation of these resources, allowing a rational and controlled use of their energy potential. Based on their quality parameters, solid biofuels could be managed to obtain the most efficient energetic processes [8].

Focusing on biomass thermal process sector current situation, specifically domestic heating field, most of biomass heating appliances used in Andalusia are devised on the basis of Central Europe countries knowledge. As a result, design, construction and operation of these devices are based on combustion of European biomass (mainly pine wood pellet), whose properties are different from Mediterranean solid biofuels, for instance olive stone, leading to lower energy efficiency in heating appliances working. Olive stone properties must therefore be studied in order to achieve an optimum efficiency in the combustion within different heating appliances.

The main objective of this study is to determine olive stone energetic properties and to evaluate variability of quality parameters before consumption with the aim of describing suitability of this biomass as solid biofuel for domestic heating uses. For this

purpose, mean values, normal distributions, intervals and deviations of these parameters have been obtained and studied to ensure repeatability and reproducibility of quality parameter results.

Concerning to statistical results, climate and geographical variability of quality parameters has been studied. In addition, variations between olive stone physicochemical parameters collected from both olive oil factories and distribution companies have been calculated and justified. Finally, a model for estimating higher heating values (HHV) of olive stone has been determined and compared with other HHV predictions introduced by other researchers.

2. Materials and methods

2.1. Raw material

A sampling plan was designed to collect olive stone residues from different Andalusian industries, including olive stone supplied by olive oil factories and distribution companies. This research has collected and analyzed (after a grinding-up to 0.25 mm) a total of 147 olive stone samples from 69 different places. Samples have been collected from Andalusian provinces such as Seville, Malaga and Granada and, especially, from Jaén and Córdoba where most of Andalusian olive stone production is generated [9]. Sampling plan was performed in order to obtain the widest geographical diversity and the highest quality parameters variability and it includes 85 samples collected from olive oil factories and 62 samples collected from distribution companies.

Respect to the geographical study, samples have been divided into three groups to study the climate variability inside Jaén region and the influence in olive stone properties. Three groups have been chosen according to the greater differences in annual rainfall factor observed in origin places where samples were collected [10].

To carry out the geographical variability study, samples have been divided in three groups according to different types of soils. First group include samples collected from soils rich in calcium, second group include samples collected from soils rich in chromium, and third group include samples collected from soils rich in chromium and calcium [10]. Calcium and chromium are important elements in soil quality, which have been chosen for this research because of being present in all soils studied. Calcium is present in several primary and secondary minerals in soils and it is essential for plants growing. Chromium content in soils is very variable and it is necessary in small concentrations for groves but it is a contaminant in high concentrations.

2.2. Determination of quality parameters and equipment

Quality parameters have been determined by official methods established by the European Standard Technology Committee [11]. In Spain, the adaptation of this methodology was established by the Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR). Standards and used measurement equipment are shown in Table 2.

Samples have been characterized by content in dry weight. The content of oxygen has been calculated as the difference between 100 and the sum of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, chlorine and ash content [12]. Low heating value (LHV) has been calculated based on ultimate analysis and HHV experimental values [13].

2.3. Statistical methodology

Statistical treatment of data has been performed from descriptive statistical and chemometric techniques. Kolmogorov–Smirnov test was used to contrast the normality of the distributions (confidence level 95%). With p -value higher than 0.05, the assumption of

Table 1
Biomass potential in Andalusia in 2007 [3,21].

	ktoe/year
<i>Total biomass potential in Andalusia</i>	3327
<i>Agricultural residues</i>	1434
Olive grove	803
Fruit trees	86
Corn	72
Sunflowers	186
Greenhouse residues	100
Rice	43
Cotton	143
<i>Industrial residues</i>	589
Olive oil industry	455
Bark	35
Rice husk	19
Cotton	15
Nuts	17
Wood	41
Olive stone	2
Sugar refinery	4
Cork	1
<i>Forestry residues</i>	136
Quercus	59
Eucalyptus	53
Pine	18
Poplar	7
<i>Energy crops</i>	559
Cynara	559
Biodegradable	609

Table 2
Biomass quality parameters standards followed and measurement equipment used. Measurement error is shown as the average standard deviation of analyzed olive stone samples.

Parameter	Standards	Measurement equipment	Standard deviation
Moisture (%)	EN 14774-1	Drying Oven Memmert UFE 700	^a
Ash (%)	EN 14775	Muffle Furnace NABERTHERM LVT 15/11	0.02
Volatile matter (%)	EN 15148	Muffle Furnace NABERTHERM LVT 15/11	0.33
Gross Calorific Value (MJ/kg)	EN 14918	Calorimeter Parr 6300	0.02
Net Calorific Value (MJ/kg)	EN 14918	Calorimeter Parr 6300	0.02
Total carbon (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400	0.12
Total hydrogen (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400	0.03
Total nitrogen (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400	0.009
Total sulfur (%)	EN 15289	Analyzer LECO TruSpec S 630-100-700	0.002
Total chlorine (mg/kg)	EN 15289	Titrator Mettler Toledo G20	6.73

^a According to EN14774-1, this parameter is not calculated.

normal distribution may be accepted. A normal distribution is important to use parametric statistical techniques and to ensure repeatability and reproducibility of quality parameter results.

In addition, ANOVA test was used in the study of the climate and geographical variability to check the hypothesis that the means among some groups are equal, under the assumption that the sampled populations are normally distributed. Analysis of variance (ANOVA) has been performed in the two studies for five quality parameters (ash content, LHV, total nitrogen, total sulfur and total chlorine).

To finish with, developed HHV approach was formulated via linear regression analysis. All parameters used in the model and HHV obtained were calculated in dry weight.

Validation of the regression model developed under the present work has been carried out by comparison of computed and measured values of HHV over 147 experimental data points which include 100 data points used for the prediction and 47 data points

used for the validation of the model. Samples have been divided randomly in calibration and validation set and HHV range of the samples is well represented in both groups.

The model performance has been evaluated by the standard error of calibration (SEC), the standard error of prediction (SEP) and the coefficient of determination (R^2). SEP is referred to predicted data from the validation set and represents a standard deviation of the prediction errors (calculated as $HHV_{\text{predicted}} - HHV_{\text{experimental}}$). SEC is similar to SEP but with the prediction data.

Furthermore, two statistical parameters namely mean absolute error (MAE) and mean bias error (MBE) were used as tools to evaluate the newly developed correlation and to be compared to HHV predictions made by other researchers. MAE and MBE are calculated as shown down below

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{HHV_{\text{predicted}} - HHV_{\text{experimental}}}{HHV_{\text{experimental}}} \right| \times 100\%$$

Table 3
Data of proximate and ultimate analysis of 30 representative samples collected from different groups and regions.

Region	Sample name	Moisture (%)	Ash content (%)	Volatile Matter (%)	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)	Total carbon (%)	Total hydrogen (%)	Total nitrogen (%)	Total sulfur (%)	Total oxygen (%)	Total chlorine (mg/kg)
Jaén	Factory 12	22.60	0.87	83.10	20.22	18.85	51.02	6.26	0.221	0.022	41.60	197.62
	Factory 69	14.32	0.58	83.75	20.31	19.01	50.94	5.94	0.096	0.015	42.42	169.96
	Factory 71	25.44	1.18	82.41	20.33	19.04	50.66	5.94	0.181	0.024	41.97	333.79
	Distributor 41	12.62	0.94	82.01	20.13	18.80	50.45	6.08	0.179	0.021	42.29	194.60
	Distributor 72	18.31	0.67	82.48	20.33	19.05	51.01	5.89	0.147	0.017	42.24	241.76
	Distributor 135	15.08	0.87	81.96	20.16	18.86	50.69	6.00	0.101	0.019	42.29	329.96
Córdoba	Factory 64	30.18	1.40	82.04	20.59	19.30	51.35	5.90	0.157	0.014	41.28	230.83
	Factory 102	29.96	0.89	81.21	20.76	19.47	51.31	5.92	0.243	0.025	41.36	335.34
	Factory 114	18.10	0.79	82.26	20.50	19.24	51.44	5.79	0.130	0.016	41.81	266.54
	Distributor 37	14.38	1.14	81.78	20.17	18.82	51.14	6.16	0.182	0.023	41.32	288.15
	Distributor 46	17.45	1.09	81.18	20.73	19.45	51.83	5.88	0.161	0.032	40.97	248.28
	Distributor 29	13.34	0.75	82.28	20.27	18.95	51.16	6.03	0.220	0.016	41.80	276.90
Granada	Factory 13	19.00	1.09	83.31	20.17	18.88	50.64	5.92	0.086	0.025	41.22	176.72
	Factory 50	25.26	0.86	82.07	20.42	19.12	50.73	5.96	0.154	0.019	42.24	337.88
	Factory 59	30.48	1.39	80.83	20.28	19.00	50.58	5.87	0.305	0.032	41.76	431.30
	Distributor 3	19.80	1.07	82.12	20.70	19.34	51.67	6.28	0.190	0.021	40.76	304.03
	Distributor 76	16.93	0.61	82.29	20.43	19.16	51.33	5.83	0.142	0.014	42.04	254.25
	Distributor 134	19.99	0.44	84.03	20.53	19.26	51.73	5.82	0.270	0.021	41.71	89.97
Seville	Factory 49	21.04	0.67	83.03	20.71	19.41	51.68	5.95	0.133	0.018	41.53	234.44
	Factory 56	20.89	0.43	83.85	20.70	19.38	51.87	6.03	0.132	0.017	41.49	226.46
	Factory 67	27.35	1.15	81.05	21.03	19.71	51.75	6.06	0.148	0.027	40.83	424.38
	Distributor 108	10.84	0.77	80.85	20.49	19.23	51.53	5.79	0.179	0.015	41.70	262.58
	Distributor 128	14.66	0.67	83.20	19.97	18.64	50.30	5.95	0.153	0.015	42.89	330.88
	Distributor 133	16.02	0.73	83.32	20.34	19.04	51.17	5.94	0.128	0.017	42.00	225.38
Malaga	Factory 68	14.22	0.69	82.54	21.07	19.75	52.33	6.07	0.113	0.016	40.76	302.67
	Factory 66	24.94	0.56	83.41	20.83	19.56	51.94	5.83	0.129	0.029	41.49	210.56
	Factory 55	10.20	1.40	84.11	20.67	19.36	51.06	6.01	0.252	0.030	41.05	421.20
	Distributor 60	9.01	0.56	83.69	20.15	18.86	50.66	5.91	0.120	0.017	42.71	234.51
	Distributor 107	18.65	0.70	82.49	20.91	19.63	52.20	5.85	0.153	0.018	41.08	184.70
	Distributor 73	14.00	0.61	83.15	20.23	18.89	50.87	6.15	0.180	0.015	42.18	95.75

Table 4

Statistical descriptions of olive stone quality parameters obtained from analyzed samples and resulting *p*-values based on the Kolmogorov–Smirnov test for the normal distribution of the data set.

Parameter	Average	Median	Standard deviation	Maximum value	Minimum value	<i>p</i> -Value
Moisture (%)	18.45	18.39	4.61	33.20	5.80	0.764
Ash content (%)	0.77	0.73	0.22	1.40	0.35	0.235
Volatile Matter (%)	82.47	82.45	0.81	84.11	80.59	0.644
HHV (MJ/kg)	20.46	20.44	0.24	21.07	19.97	0.577
LHV (MJ/kg)	19.15	19.16	0.25	19.77	18.62	0.485
Total carbon (%)	51.21	51.13	0.54	52.73	49.92	0.218
Total hydrogen (%)	5.98	5.94	0.15	6.47	5.72	0.012*
Total nitrogen (%)	0.153	0.150	0.046	0.342	0.070	0.032*
Total nitrogen (samples with pulp) (%)						0.143
Total nitrogen (samples without pulp) (%)						0.337
Total sulfur (%)	0.018	0.018	0.004	0.032	0.010	0.108
Total oxygen (%)	41.83	41.89	0.67	43.16	38.85	0.820
Total chlorine (mg/kg)	261.77	255.16	64.44	431.30	89.97	0.506

* Significant non-normal distribution by Kolmogorov–Smirnov test (*p*-value < 0.05).

$$MBE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{HHV_{\text{predicted}} - HHV_{\text{experimental}}}{HHV_{\text{experimental}}} \right] \times 100\%$$

MAE basically quantifies (based on the average of set data) how close predicted HHV are to experimental values in which lower MAE indicates higher accuracy of a particular correlation. For MBE, a positive value indicates an overall overestimation while a negative value indicates an overall underestimation of the sample population. The lower the MBE absolute value, the smaller the correlation bias [14].

Calculations were performed using *IBM SPSS Statistics version 20.0* (Armonk, NY).

3. Results and discussion

Olive stone energetic properties have been analyzed and statistical descriptors of these parameters have been obtained and studied. Furthermore, climate and geographical variability of quality parameters has been described. In addition, variations between olive stone physicochemical parameters supplied by olive oil factories and distribution companies have been justified. Finally, a model for estimating HHV of olive stone has been determined and compared with other HHV predictions introduced by other researchers.

3.1. Olive stone quality parameters

All 147 olive stone samples from different places were analyzed and quality parameters have been determined and evaluated. Data of several representative samples are shown in Table 3.

Average, median, standard deviation, maximum and minimum value define every parameter distribution. These statistical descriptors are shown in Table 4. At the end of the table, Kolmogorov–Smirnov *p*-value is shown. According to the results, all analyzed parameters present normal distribution except total hydrogen and total nitrogen. Total hydrogen content does not present normal distribution provided that all analyzed samples are close to a constant value. On the other hand, normal distribution has not been found in total nitrogen content. Relating to this result, olive pulp (olive skin crushed into fragments) has been separated from samples and analyzed. Olive pulp nitrogen content found is higher (0.44% of average) than olive stone nitrogen content. Therefore, results obtained for olive stone nitrogen content have been analyzed separately (see Table 4) and divided in samples with pulp and with no pulp, as total nitrogen content is directly related to pulp content in this biofuel. In this way, normal distribution was found for both groups.

Between parameters with normal distributions, moisture content (*p*-value = 0.764), total chlorine (*p*-value = 0.506), LHV (*p*-value = 0.485) and ash content (*p*-value = 0.235) are analyzed as they affect directly combustion processes. Higher moisture contents decrease LHV and reduce combustion temperatures affecting to thermal processes. In addition, moisture promotes rapid microbial activity and deteriorates physical quality of the fuel. Concerning to chlorine content parameter, it is one of the most important reasons of biomass heating appliances corrosion [15]. Respect to LHV, olive stone samples reach a maximum value of 19.77 MJ/kg and it presents 19.15 MJ/kg of average value. This result indicates a great potential of this residue as solid biofuel in combustion processes.

Concerning to ash content, minimum value is 0.35% and average value is 0.77%. Ash content variability results are lower than other solid biofuels [16] and they are optimum for thermal processes.

As can be seen in Table 4, moisture and total chlorine parameters show a wide variability. Moisture content maximum and minimum values are 33.20% and 5.80% respectively and total chlorine content varies from 89.97 mg/kg to 431.30 mg/kg.

The variability observed in this research considering olive stone moisture content is due to the fact that olive stone samples were collected from olive oil factories, where the residue is generated and from distribution companies, where olive stone pretreatments (transport, cleaning and drying processes) are usually carried out. Differences among total chlorine values are based on olive stone intrinsic characteristics. Between 40% and 85% of total chlorine input by the biomass fuel is bound in the ash and it can be increased by contamination caused by soils with salt or chemical preservatives [11].

Consequently, moisture and chlorine values must be considered as important parameters for olive stone energetic valuations because of their large variability in this biofuel and their importance in combustion processes.

To sum up, comparing olive stone residue with a traditional biofuel such as pine wood pellets [17], olive stone presents a great HHV, LHV and volatile matter, being considered a good product for thermal processes. Ash, total nitrogen and total sulfur content are similar in both solid biofuels.

3.2. Climate and geographical study of olive stone quality parameters

Climate and geographical variability has been studied with the objective of identifying places where olive stone generated have the best quality parameters, mainly by the rainfall and soil type factors.

Analysis of variance (ANOVA) can be seen in Table 5, since significance results are higher than 0.05 in all analyzed parameters in the two studies, equality hypothesis must not be refused. In other

words, statistical differences observed among the three groups selected in the two studies are not profound and rainfall or soil type can be two important factors for olive trees but they are not significant in olive stone quality parameters by themselves.

3.3. Olive stone energetic properties study from olive oil factories and distribution companies

Nowadays, several distribution companies are working with olive stone to improve their quality parameters as biofuel before end user consumption. Olive stone pretreatments are usually carried out by distributors and they are necessary to obtain the greatest possible energy efficiency in domestic combustion processes with this residue.

In this point, a comparative study between olive stone quality parameters collected from olive oil factories and distributors has been developed in order to identify the olive stone pretreatment relevance made by distribution companies over quality parameters studied. Results can be observed in Table 6. Moisture average is 5% higher in olive oil factories samples and the maximum reached value is 10% higher with respect to distributors samples (from 33.20% to 21.60%). This result can be explained by cleaning and drying processes and by the transport infrastructures.

LHV (expressed in wet weight) presents differences between the two groups, being higher the values supplied by distributors. Distributors olive stone samples have 0.7 MJ/kg on average more than the other group of samples. LHV (wet weight) minimum value in olive oil factories samples is 2 MJ/kg lower than olive stone

supplied by distributors. These differences can be explained by moisture content, being lower in distributors samples, which is taken into account in the LHV calculation (wet weight).

Total sulfur content is similar in both groups (0.018% and 0.019% on average values in each group). Total chlorine content is similar in distributors olive stone samples (251.75 mg/kg on average) and olive oil factories (264.08 mg/kg on average) with similar maximum and minimum values. With regard to ash content parameter, both groups present similar results but ash content of olive stone collected from olive oil factories (0.71% on average) are lower than those supplied by distributors (0.86% on average) but this difference can be explained by a small contamination in industrial or transport processes. The increase of ash content and heavy metals in these processes are described in literature [11].

This study suggests parameters such as ash content, total chlorine and total sulfur in all analyzed samples were not modified in pretreatment processes.

Another difference was the largest amount of pulp found in samples collected from olive oil factories, which had not been cleaned. Pulp usually holds about 25% of water and a amount of oil making it subject to rapid spoilage [18]. Pulp causes troubles in combustion processes within domestic heating appliances, due to its chemical composition and low weight, generating uncontrolled combustions and emissions. In addition, residues and slags are generated by the pulp combustion. Consequently, olive stone pretreatments are necessary to reduce the moisture content, to increase olive stone calorific value and to reduce olive pulp content, improving combustion process efficiency.

Table 5
Analysis of variance (ANOVA) for five quality parameters (ash content, LHV, total nitrogen, total sulfur and total chlorine) of three olive stone groups according to the annual rainfall and the different types of soils of origin places.

		Rainfall study				Soil type study				
		Sum of squares	Mean square	F	Sig. [*]	Sum of squares	Mean square	F	Sig. [*]	
Ash content	Between Groups	0.040	0.020	0.273	0.764	Between Groups	0.357	0.178	2.766	0.090
	Within Groups	1.318	0.073			Within Groups	1.161	0.065		
	Total	1.358				Total	1.518			
LHV	Between Groups	0.246	0.123	1.927	0.174	Between Groups	0.077	0.038	0.456	0.641
	Within Groups	1.149	0.064			Within Groups	1.516	0.084		
	Total	1.395				Total	1.593			
Total nitrogen	Between Groups	0.001	0.001	0.175	0.971	Between Groups	0.003	0.001	0.912	0.419
	Within Groups	0.060	0.003			Within Groups	0.026	0.001		
	Total	0.061				Total	0.029			
Total sulfur	Between Groups	0.000	0.000	0.029	0.082	Between Groups	0.0000	0.000	0.109	0.897
	Within Groups	0.001	0.000			Within Groups	0.0001	0.000		
	Total	0.001				Total	0.0001			
Total chlorine	Between Groups	25851.669	12925.834	2.883	0.841	Between Groups	205.445	102.723	0.033	0.968
	Within Groups	80709.512	4483.862			Within Groups	55932.976	3107.388		
	Total	106561.181				Total	56138.421			

^{*} Statistical significance with the 95% confidence interval.

Table 1
Statistical descriptions of olive stone samples collected in olive oil factories and distribution companies. Parameters are described in dry weight except low heating value (LHV) which is described in dry and wet weight.

	Moisture (%)		Ash content (%)		Total chlorine (mg/kg)		Total sulfur (%)		LHV dry weight (MJ/kg)		LHV wet weight (MJ/kg)	
	Factories	Distributors	Factories	Distributors	Factories	Distributors	Factories	Distributors	Factories	Distributors	Factories	Distributors
Average	19.92	15.80	0.71	0.86	264.08	251.75	0.018	0.019	19.18	19.12	14.93	15.67
Standard deviation	4.66	3.03	0.21	0.22	67.29	54.42	0.004	0.005	0.26	0.24	0.93	0.57
Maximum value	33.20	21.60	1.40	1.30	431.30	400.90	0.032	0.032	19.77	19.63	17.14	16.94
Minimum value	9.46	5.80	0.35	0.44	106.88	89.97	0.010	0.012	18.62	18.64	12.46	14.51

3.4. A correlation study for calculating olive stone HHV

Several correlations to predict biomass HHV are included in the scientific literature (Table 7). These correlations are made from biomass samples, liquid and gaseous fuels or coal samples. In this research, a specific approach for calculating olive stone HHV has been developed and compared with other similar literature researches.

100 experimental data point from analyzed olive stone samples in this research have been used to develop this HHV approach with linear regression analysis. Correlations among different parameters have been studied and the best results were found with the relationship between HHV and ultimate analysis. HHV (MJ/kg) was correlated with total carbon (C), total hydrogen (H), total nitrogen (N) and total sulfur (S) content (expressed as% on dry weight) as follows:

$$HHV = 0.401C - 0.164H + 0.493N + 2.381S + 0.791$$

Degree of accuracy can be seen in Fig. 1 with calibration and validation parameters R^2 , SEC and SEP.

SEP must not exceed 1.3SEC value to reach a correlation validation [19] and in current author prediction, SEP is 1.16SEC.

Finally, the present correlation has been compared with other published correlations. It is to be noted that literature correlations can be valid only for the fuels for which they are derived [20]. In this study, olive stone HHV experimental data have been applied in these correlations and compared with the current authors correlation taking MAE and MBE tools account to evaluate them properly.

MAE and MBE calculated respect to HHV experimental values of the developed correlation (Eq. (15), Table 7) and literature correlations (from Eq. (1) to Eq. (14), Table 7) were calculated and results are shown in Table 7. Current authors olive stone correlation presents MAE and MBE lower than those provided by literature correlations.

Table 2

Literature selected and current authors correlations to evaluate olive stone HHV with their error evaluation. The materials from which each correlation is designed are shown too.

Number	Author	Correlation	Material	MAE (%)	MBE(%)
1	Beckam et al. [22]	$HHV (MJ/kg) = 0.352C + 0.944H + 0.105(S - O)$	Wood and peat biomass derived oils	6.05	-6.05
2	Boie [23]	$HHV (MJ/kg) = 0.3516C + 1.16225H - 0.1109O + 0.0628N + 0.10465S$	Hydrocarbon fuels	1.03	-0.94
3	Channiwala and Parikh [24]	$HHV (MJ/kg) = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211Ash$	Solid, liquid and gaseous fuels	0.62	0.30
4	Demirbas [25]	$HHV (MJ/kg) = 0.335C + 1.423H - 0.154O - 0.145N$	16 different types of lignocellulosic biomass	6.51	-6.51
5	Dulong [26]	$HHV (MJ/kg) = [338.3(\%C) + 1442.8((\%H) - (\%O)/8) + 94.2S]/1000$	Coal	10.51	-10.63
6	Frield et al. [27]	$HHV (kJ/kg) = 3.55C^2 - 232C - 2230H + 51.2C \times H + 131N + 20,600$	Biomass samples of very different origin	0.61	-0.53
7	IGT [28]	$HHV (MJ/kg) = 0.341C + 1.322H - 0.12N + 0.0686S - 0.0153Ash$	Coal	23.74	23.74
8	Jenkins and Ebeling [29]	$HHV (MJ/kg) = -0.763 + 0.301C + 0.525H + 0.064O$	More than 50 different types of biomass	0.55	0.08
9	Lloyd-Davenport [30]	$HHV(kJ/kg) = 357.77C + 917.58H - 84.51O - 59.38N + 111.87S$	Municipal Solid Waste	1.22	-1.20
10	Sheng and Azevedo [14]	$HHV (MJ/kg) = 0.3259C + 3.4597H$	Large database of biomass samples	1.46	-1.59
11	Tillman [31]	$HHV (MJ/kg) = 0.4373C - 1.6701H$	Whole range of biomass materials	1.25	1.12
12	Vondracek [32]	$HHV (kcal/kg) = 85(\%C) + 270(\%H) + 25(\%S) - 27(\%O)$	Coal	1.24	-1.35
13	Yin [33]	$HHV (MJ/kg) = 0.2949C + 0.8250H$	Agricultural by-products and wood biomass	2.04	2.04
14	Diaz et al. [34]	$HHV (kcal/kg) = 80.5C + 339H - 15.42N + 22.4S - 1650$	Olive tree pruning	8.15	-8.15
15	Current authors	$HHV(MJ/kg) = 0.401C - 0.164H + 0.493N + 2.381S + 0.791$	Olive stone	0.43	-0.12

C, H, S and O the fractions of the elements of carbon, hydrogen, sulfur and oxygen in the substance, on dry basis, respectively.

%C, %H, %O, %S, %N weight percent of carbon, hydrogen, oxygen, sulfur and nitrogen, on dry basis respectively.

Od = 100 - C - H - Ash.

MAE = Mean absolute error.

MBE = Mean bias error.

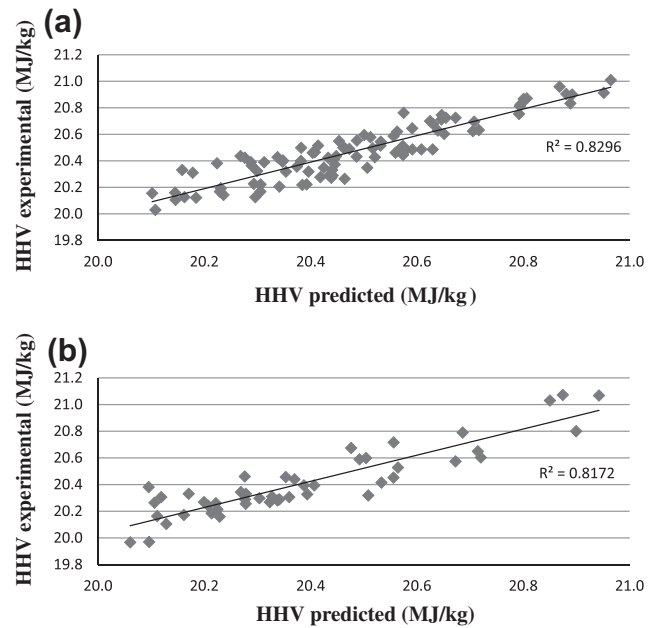


Fig. 1. Comparison between measured and predicted HHV (expressed as MJ/kg) for current authors correlation. (a) Correlation between HHV predicted and experimental with calibration data set (100 samples; Mean = 20.47; SD = 0.22; Max = 21.01; Min = 20.03, SEC = 0.095, $R^2 = 0.830$). (b) Correlation between HHV predicted and experimental with validation data set (47 samples; Mean = 20.41; SD = 0.25; Max = 21.07; Min = 19.97, SEP = 0.110, $R^2 = 0.817$).

On the one hand, Dulong (Eq. (5)) and IGT (Eq. (7)) correlations have MAE and MBE higher than the others, because the raw material was coal. However, Vondracek (Eq. (12)) correlation has been designed with coal but results with olive stone are acceptable. On the other hand, Jenkins (Eq. (8)) and Frield et al. (Eq. (6)) correlations have good results with low MAE and MBE. These equations have been developed with biomass materials.

Finally, good results are found in Channiwala (Eq. (3)) correlation, which was performed with solid, liquid and gaseous fuels. Correlations designed to lignocellulosic materials (Eqs. (4) and (14)) do not obtain good results with olive stone samples. Anyway, developed correlation in this research presents the lowest errors because it is specific for olive stone HHV.

5. Conclusions

Knowledge of olive stone energetic properties variability is a necessary tool for an efficient energetic valuation. Olive stone moisture and chlorine values must be considered as important parameters for olive stone energetic valuations because of their large variability in this biofuel and their importance in combustion processes.

Cleaning, drying and transport processes performed by distribution companies have reduced moisture content of analyzed olive stone samples. Therefore, after these processes, LHV has been increased significantly. Most of pretreatments developed by distributors did not affect to ash content or ultimate analysis.

Furthermore, olive stone properties dependence on factors such as rainfall or soil type in origin places has not been confirmed.

Finally, a new empirical correlation based on olive stone ultimate analysis has been achieved via linear regression for prediction of HHV. This prediction is easy to apply and requires only carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur contents. Current correlation has been validated and the standard error of prediction (obtained from calibration and validation sets) is about 0.1 MJ/kg which indicate that it can be successfully used as a more economical and faster tool to accurately estimate olive stone HHV and it is particularly useful for researches with no access to the equipment for experimental HHV determination. Correlation has been compared with other predictions found in scientific literature with better results for the olive stone HHV estimation.

Acknowledgements

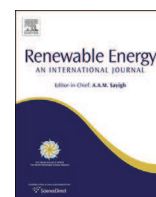
This research was funded by the Innovation and Science Division of the Andalusian Regional Government (Research Projects code AGR6813).

References

- [1] European Commission. The share of renewable energy in the European Union; 2004.
- [2] Plataforma tecnológica española de la biomasa. Documento de visión a 2030; 2012.
- [3] International Energy Agency (IEA). Renewables for heating and cooling; 2007.
- [4] National Statistics of Spain (INE). Data base; 2003.
- [5] Lopez FJ, Pinzi S, Ruiz JJ, Lopez A, Dorado MP. Economic viability of the use of olive tree pruning as fuel for heating systems in public institutions in South Spain. *Fuel* 2010;89:1386–91.
- [6] Agencia Andaluza de la Energía (AAE). La biomasa en Andalucía; 2011.
- [7] Spinelli R, Picchi G. Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass. *Bioresour Technol* 2010;101(2):730–5.
- [8] Spanish Biomass Technology Platform (BioPlat). Plan de Implementación a 2015 del sector español de la bioenergía; 2012.
- [9] Agencia Andaluza de la Energía (AAE). La situación de la biomasa en Andalucía en enero de 2008; 2008.
- [10] Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura, Pesca, Medio Ambiente – Data Base; 2012.
- [11] AENOR. UNE-EN 14961-1 Biocombustibles solidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte1: Requisitos generales; 2010.
- [12] AENOR. UNE-EN 15296 Biocombustibles solidos. Conversion de los resultados analiticos de una base a otra; 2011.
- [13] AENOR. UNE-EN 14918 Biocombustibles solidos. Determinacion del poder calorifico; 2009.
- [14] Sheng CD, Azevedo JLT. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass Bioenergy* 2005;28:499–507.
- [15] Wei XL, Schnell U, Hein KRG. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. *Fuel* 2005;84:841–8.
- [16] Garcia R, Pizarro C, Lavin AG, Bueno JL. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresour Technol* 2012;103:249–58.
- [17] Ciemat, Esteban L. Resultados de la investigación de la calidad de los pélets en España; 2010.
- [18] Amici A, Verna M, Martillotti F. Olive by-products in animal feeding: improvement and utilization-CIHEAM-Options Mediterraneennes. p. 149–52.
- [19] Shenk JS, Landa I, Hoover MR, Westerhaus MO. Description and evaluation of a near-infrared reflectance spectro-computer for forage and grain analysis. *Crop Sci* 1981;21:355–8.
- [20] Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel* 2005;84:487–94.
- [21] Plan Andaluz de Sostenibilidad energética (PASENER) 2007–2013; 2007.
- [22] Beckam D, Elliot DC, Gevert B, et al. Techno-economic assessment of selected biomass liquefaction process. Report 140.697, VTT, Finland, ESPOO; 1990.
- [23] Annamalai K, Sweeten JM, Ramalingam SC. Estimation of gross heating values of biomass fuels. *Trans ASAE* 1987;30:1205–8.
- [24] Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81:1051–63.
- [25] Demirbas A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 1997;76:431–4.
- [26] Oasmaa A, Leppämäki E, Koponen P, Levander J, Tapola E. Physical characterisation of biomass, based pyrolysis liquids. Application of standard fuel oil analysis, VTT Publications; 1997. p. 306.
- [27] Frield A, Padouvas E, Rotter H. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *ScienceDirect* 2005;544:191–8.
- [28] Institute of Gas Technology. Coal conversion systems technical data book. Springfield, VA: NTIS; 1978.
- [29] Jenkins BM, Ebeling JM. Correlations of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion. Symposium energy from biomass and wastes IX; 1985. p. 371–403.
- [30] Lloyd WG, Davenport DA. Applying thermodynamics to fossil fuels. *J. Chem. Educ.* 1980;57:56–60.
- [31] Tillman DA. Wood as an energy resource. New York: Academic Press; 1978.
- [32] Combustibles et combustion. Etude des combustibles; 2005; 2005 [chapter 1].
- [33] Yin C-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel* 2011;90:1128–32.
- [34] Diaz MJ, Moya M, Pérez-Jiménez JA, Castro E. Prediction of higher heating value of olive tree pruning biomass. Visual presentation. International congress of chemical engineering. Seville; 2012.

ARTÍCULO II

**Development of olive stone quality system
based on biofuel energetic parameters study**



Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study



J. Mata-Sánchez^a, J.A. Pérez-Jiménez^{a,*}, M.J. Díaz-Villanueva^a, A. Serrano^b,
N. Núñez-Sánchez^b, F.J. López-Giménez^c

^a Department of Biomass, CTAER Andalucía Foundation, Scientific and Technology Park, GEOLIT, Jaén, Spain

^b NIRSoluciones, S.L., Rabanales 21 Science and Technology Park, Córdoba, Spain

^c Department of Rural Engineering, School of Agricultural and Forestry Engineering, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario ceiA3, University of Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 September 2013

Accepted 8 December 2013

Available online 7 January 2014

Keywords:

Quality index

Olive residues

Solid biofuels

Proximate analysis

Ultimate analysis

ABSTRACT

In Andalusia (Southern Spanish region), olive industry presents a high potential of solid biofuel production because of residues generated from olive groves and those by olive oil industries. In this region, 25% of residual biomass is produced by olive sector and olive stone residues are among the most important since its production is over 450,000 tons/year.

The objective of this research is to provide unambiguous and clear classification principles for olive stone residues based on their quality parameters, to serve as a tool to enable efficient trading of this biofuel and to achieve good understanding between seller and customer as well as to facilitate communication with equipment manufacturers.

For this purpose, a total of 176 olive stone samples from 71 different places have been collected and analyzed in this research. Data obtained have been used to develop two quality systems. On the one hand, a classification of olive stone quality parameters has been developed and data are described in a similar way to standardized European quality label for wood pellets. On the other hand, a procedure to calculate a quality index has been designed. Both quality systems have obtained similar results. However, the first one has shown to be more strict. In conclusion, both of them could be used in order to provide a quality classification for olive stone residues.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Currently, biomass represents approximately 14% of the world's final energy consumption [1]. In developing countries, biomass can represent from 35 to 90% of the total energy supply, but in industrialized countries, biomass only represents from 9 to 14% of total energy provision [2]. However, a great energetic potential derived from biomass sources is available in industrialized countries. Given the fact that the structural reorientation of the energy system requires a repositioning in terms of a better exploitation of the local energy source [3], it is necessary to carry through quality analysis of typical raw materials of each region, since they could become the main energy source of the areas where they are generated. With respect to electric energy, biomass can be stored and energy system is easily managed.

In Mediterranean areas of European Southwest, agroindustrial activities are very important and a great amount of biomass is produced. Specifically in Spain, a biomass market with particular characteristics that differ from the rest of Europe is constituted. Likewise, in this region there is a large production of native solid biofuels such as those from olive industry in Andalusia (Southern Spanish region), which are very different from those derived from forestry activities.

Olive industry presents a high potential for solid biofuel production because of residues generated from olive groves and those by olive oil industries [4]. 25% of total Spanish residual biomass is produced by the olive sector and olive stone is among the most important since its production is over 450,000 tons/year [5]. 99% of olive stone residues generated are used in combustion processes to obtain thermal energy [6]. Energetic properties of this biofuel vary widely depending on whether it has been modified by industrial processes before consumption.

Olive stone residues aim at being consolidated in biofuels market and being commercialized through storage and distribution

* Corresponding author.

E-mail address: joseantonio.perez@ctaer.com (J.A. Pérez-Jiménez).

companies thus guaranteeing biomass characteristics and quality parameters [7], although a lack of standardization of olive stone physicochemical properties is delaying the development of this market.

Biofuel characterization constitutes a substantial improvement in the valuation of this resource and permits a rational and controlled utilization of its energy potential. According to its quality parameters, olive stone could be managed as solid biofuel to obtain the most efficient energetic processes. In this context, there is a European quality label for wood pellets [8] but there is nothing similar for olive stone.

For these reasons, research developed is focused on providing unambiguous and clear classification principles for olive stone residues, to serve as a tool to enable efficient trading of this biofuel and to achieve good understanding between seller and customer as well as to facilitate communication with equipment manufacturers. This quality study is based on the use of olive stone residues for domestic and medium-scale heating appliances, in which sensitivity to the biofuel quality can cause major issues. Biofuel quality establishment in the market is difficult due to the large number of quality parameters available. Therefore, a simple quality index based on quality parameters studied, to evaluate easily and economically the biofuels would become an important tool.

For this purpose, two olive stone quality systems have been developed in this research. On the one hand, a classification of olive stone quality parameters has been built and data have been described in a similar way to the European quality label system for wood pellets [8]. On the other hand, a quality index has been designed with the scope of obtaining a score for olive stone residues, which becomes an easy and understandable tool for producers and customers.

2. Materials and methods

2.1. Raw material

A sampling plan has been designed to collect olive stone residues from different Andalusian industries, including olive stone supplied by olive-oil mills (*almazaras*) and distribution companies. In this research, a total of 176 olive stone samples from 71 different places, where the main Spanish varieties of olives (*Picual*, *Albequina*, *Picuda* and *Hojiblanca*) are found, have been handled and analyzed (after a grinding-up to 0.25 mm). Samples have been collected from Andalusian provinces such as Jaén, Córdoba, Seville, Málaga, and Granada, where about 82.5% of Spanish olive stone is

generated [9]. In addition, several samples were collected from other places such as Extremadura, Cataluña, Morocco and Tunisia. This sampling plan was performed in order to obtain the highest quality parameters variability, being considered the widest geographical and climate diversity and it includes 96 samples collected from olive oil factories and 80 samples collected from distribution companies.

Olive stone originated from table olive has not been taken into account in this research because the industrial production is negligible in relation to olive oil industry [10].

2.2. Determination of quality parameters and equipment

Quality parameters have been determined by official methods established by the European Standard Technology Committee [11]. In Spain, the adaptation of this methodology is established by the Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR). Standards and used measurement equipment are shown in Table 1.

Samples have been characterized by content in dry weight. Parameters have been determined in 176 olive stone samples except microelements, oil content, particle size and ash-melting behavior, which have been analyzed in 10 olive stone samples since methodology is complex and expensive. These 10 olive stone samples have been particularly chosen with the objective of covering a wide range of data variability, basing on differences of chlorine, sulfur, pulp and ash content in all the samples.

Moisture content experimental determination consists of a sample weight difference measured in a stove at 105 °C for a time not superior to 24 h. Results are expressed as mass loss percentage.

In order to obtain the ash content, samples are introduced in a furnace at 550 ± 10 °C during 4 h. The result is the difference before and after determination of the sample weight. Ash content is expressed as percentage in dry weight basis.

In the determination of the volatile matter, samples are introduced in a furnace at 900 ± 10 °C during 7 min. The result is the difference before and after determination of the sample weight and it is expressed as percentage in dry weight basis.

Higher heating value (HHV) was determined using an automatic isoperibol Parr 6300 calorimeter. Results are expressed as MJ/kg in dry weight basis. Lower heating value (LHV) has been calculated based on ultimate analysis and HHV experimental values [12].

In order to determine carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) contents, a known mass of sample is burnt in oxygen under conditions to convert it into ash and gaseous products of combustion analyzed by gas analysis instrument.

Table 1
Biomass quality parameters standards followed and measurement equipment used. Measurement error is shown as the average standard deviation of analyzed olive stone samples.

Parameter	Standard	Measurement equipment	Standard deviation
Moisture (%)	EN 14774-1	Drying oven memmert UFE 700	*
Ash (%)	EN 14775	Muffle furnace NABERTHERM LVT 15/11	0.02
Volatile matter (%)	EN 15148	Muffle furnace NABERTHERM LVT 15/11	0.33
Gross calorific value (MJ/kg)	EN 14918	Calorimeter Parr 6300	0.02
Net calorific value (MJ/kg)	EN 14918	Calorimeter Parr 6300	0.02
Total carbon (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400	0.12
Total hydrogen (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400	0.03
Total nitrogen (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400	0.009
Total sulfur (%)	EN 15289	Analyzer LECO TruSpec S 630-100-700	0.002
Total chlorine (mg/kg)	EN 15289	Titration Mettler Toledo G20	6.73
Bulk density (kg/m ³)	EN 15103	Standardized container	6.8
Minor elements (mg/kg)	EN 15297	ICP OES VARIAN 715-ES	*
Ash melting behavior (°C)	CEN/TS 15370-1	LECO AF 700 789-700-100	*
Oil content (%)	UNE 55030	Soxhlet extraction	0.02
Size particle (%)	EN 15149-2	Sieving machine Restch AS 200	*

*According to official standards, this parameter is not calculated.

Respect to sulfur (S) content, a known mass of sample is burnt at high temperature in a tube furnace. Sulfur, carbon, hydrogen and nitrogen contents are expressed as percentage in dry weight basis.

The analysis of chlorine (Cl) content was carried out with a digestion of the sample in a bomb calorimeter. Chlorine of the biomass analyzed is contained in the washing water, which is analyzed by potentiometric titration with AgNO₃. Chlorine content is expressed as mg/kg or percentage in dry weight basis.

The content of oxygen has been calculated as the difference between 100 and the sum of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, chlorine, and ash content [13].

The bulk density is calculated with the weight and volume of a standardized container, full of olive stone, and it is expressed as kg/m³ in wet weight basis.

In order to determine minor elements, samples are digested with different acids in a microwave oven and measured using ICP-OES instrument. Results are expressed as mg/kg in dry weight basis.

Ash melting behavior is studied with an oven used to heat a test piece prepared of ash from room temperature to 1500 °C, while the in-built camera captures still images of the samples throughout the temperature range. An automated image analysis code provides behavior profiles for each ash sample (across the temperature range) by quantifying dimensional changes upon heating.

Olive stone oil content is determined according to the official methodology of obtaining total oil content in olives. Soxhlet extractions with hexane have been carried out and results are expressed as percentage in dry weight basis.

Equipment used for the size distribution was a sieving machine. Results are expressed as percentage taking into account the sample moisture content when the analysis is developed.

2.3. Olive stone quality index development

A simple and easy quality index has been designed from data obtained in this research. In order to develop the quality index, olive stone quality parameters analyzed have been transformed in equations (*scoring*), weighted and standardized. Parameters taken into account to quality index calculation are moisture, volatile matter, LHV, chlorine, ash, sulfur and nitrogen content. All the parameters introduced in the equation are expressed in dry weight basis except LHV, which is included as received (wet weight basis). Volatile matter, ash, sulfur and nitrogen content contribute to the final score in a 10%, while LHV, moisture and chlorine content contribute to the final score in a 20% because LHV indicates the power generation, moisture content is a determinant factor of

energetic efficiency and chlorine is the main source of corrosion in thermal processes [14].

3. Results and discussion

Olive stone energetic properties have been analyzed and data have been studied. Based on this information, two quality systems have been developed and compared.

3.1. Characterization of olive stone quality parameters

A total of 176 olive stone samples were analyzed and results can be seen in Table 2. Average, standard deviation, maximum and minimum values and quartiles are described for all parameters. Data obtained and explanations of each parameter are elucidated down below.

Moisture is an important parameter to supervise in biomass because heating value decreases with moisture content and decreases combustion temperatures affecting efficiency of thermal processes and producing maintenance difficulties. Likewise, biomass storage and handling with high levels of moisture can promote microbial activity with feedstock deterioration and health risk due to fungus and molds proliferation. Olive stone moisture content of samples varies from 5.8 to 33.2% as can be seen in Table 2. This wide range is owing to the fact that olive stone samples are usually handled by distribution companies and pre-treatments such as cleaning or drying processes are performed to obtain the greatest possible energy efficiency in domestic combustion processes with this residue [15].

Ash is the inorganic part of the fuel left after biofuel combustion, which can be melted producing slag deposits in heating appliances. Solid biofuels with higher ash contents can produce combustion problems and corrosion of heating devices [16]. Inorganic content can be high due to the nature of the biofuel or contamination with other products such as soil or sand. Olive pulp can increase olive stone ash content too. In this study, olive stone ash content minimum value obtained is 0.35% and average value is 0.78%. Ash content result is lower than other agricultural and forestry residues utilized as solid biofuels according to the literature. Ash content average in pellets made with almond trees, black poplars, olive tree pruning, or holm oaks (3.35%, 2.37%, 4.79% and 3.32% respectively) [17] are higher than those obtained with olive stone.

The chemical energy of solid biofuels from biomass is stored in volatile matter. The volatile matter content is a measure of the ease with which the biomass can be ignited and subsequently combusted or gasified [18]. Biofuels with low volatile content produce

Table 2

Olive stone quality parameters data obtained from 176 samples analyzed. Each parameter is expressed in dry weight basis except bulk density and LHV (expressed as received).

Parameter	Average	Standard deviation	Minimum value	Maximum value	Quartile 1	Quartile 2	Quartile 3
Moisture (%)	17.84	4.75	5.80	33.20	14.89	17.78	20.83
Ash content (%)	0.78	0.23	0.35	1.55	0.62	0.74	0.92
Volatile matter (%)	82.45	0.83	80.59	84.34	81.94	82.38	83.03
HHV (MJ/kg)	20.5	0.2	19.9	21.1	20.3	20.4	20.6
LHV (MJ/kg) (dry weight)	19.2	0.3	18.6	19.8	19.0	19.1	19.3
LHV (MJ/kg) (as received)	15.3	1.0	12.1	17.6	14.7	15.3	15.9
Total carbon (%)	51.17	0.56	49.70	52.73	50.81	51.10	51.54
Total hydrogen (%)	5.96	0.15	5.63	6.47	5.86	5.94	6.03
Total nitrogen (%)	0.145	0.045	0.070	0.342	0.119	0.140	0.170
Total sulfur (%)	0.019	0.004	0.010	0.032	0.016	0.018	0.021
Total oxygen (%)	41.91	0.67	38.85	43.17	41.48	41.98	42.41
Total chlorine (mg/kg)	268.03	66.78	89.97	434.38	226.75	260.60	313.78
Bulk density (kg/m ³) (as received)	693.0	54.9	582.0	821.0	651.9	698.3	732.5

low calorific values and troubles with unburned matter. Olive stone volatile matter analyzed varies from 80.5 to 84.5%. These results are higher or similar than volatile matter average in other types of biomass such as walnut shell (79.2%), almond shell (77.2%), peanut shell (80.4%), apricot stone (81.1%) and peach stone (78.2%) [19].

Variability found in HHV ranges from 19.9 to 21.1 MJ/kg, and LHV (on dry weight basis) varies between 18.6 and 19.8 MJ/kg, being considered unimportant. Concerning the differences of LHV parameter values (as received) are due to moisture content and HHV range as influence factors, which are affected by the own nature of olive stone and the pulp content. Pulp is olive skin crushed into fragments and it usually holds about 25% of water and a quantity of oil making it subject to rapid spoilage [20]. This oil presents a higher HHV but it causes troubles in combustion processes within domestic heating appliances, generating uncontrolled combustions and emissions. LHV (as received) of olive stone samples varies around 5 MJ/kg between the maximum and the minimum values, from 17.6 to 12.1 MJ/kg respectively, mainly due to moisture differences explained. Olive stone HHV results in this study are different respect to other studies in literature where olive stone HHV average is 17.8 MJ/kg [21]. This difference can be owing to the use of different standards in the determination.

Concerning ultimate analysis, total carbon, hydrogen and nitrogen content are used with the HHV to calculate LHV. In addition, nitrogen content is an important parameter from the point of view of combustion processes. It is converted in gaseous N₂ and nitrogen oxides NO_x, which is a main environmental impact of biomass burning [22]. As is shown in Table 2, olive stone ultimate analysis (51.2% C, 6.0% H, 0.15% N and 41.9% O on average) are comparable to grasses (49.2% C, 6.1% H, 1.2% N and 43.7% O), crop residues (49.4% C, 6.1% H, 1.2% N and 43.2% O) and woody biomass (52.1% C, 6.2% H, 0.4% N and 41.2% O) according to the data reported in literature [23]. Additionally, olive stone nitrogen content varies from 0.07 to 0.34% and it is similar to woody biomass nitrogen content. These compositions show that olive stone contribution to NO_x in waste gases is lower than from the air, which has a contribution much higher [21].

Regarding to sulfur parameter, part of sulfur contained in the biomass is in the organic form and may generate SO_x emission during thermochemical conversion. The emitted SO_x contributes to acid rain [22]. Sulfur content in olive stones analyzed ranges from 0.010 to 0.032%.

Concerning chlorine content parameter, this is one of the most important reasons of biomass heating appliances corrosion [14]. Typically, between 40 and 85% of total chlorine input by the biomass fuel is bound in the ash, depending metals in the fuel [24]. Total chlorine content can be increased by contamination caused by soils with salt or chemical preservatives [11]. Total chlorine content of olive stones analyzed varies from 90 to 435 mg/kg.

Chlorine and sulfur content in olive stone is similar to other kinds of biomass such as mixed pine and spruce pellets (0.3% Cl, 0.2% S) and lower than other types such as demolition wood (1.13% Cl, 0.75% S) or coffee waste (0.38% Cl, 1.87% S) [25].

The bulk density of biomass affects the size and cost of biomass storage, transport, handling and processing systems and biomass behavior during thermochemical conversion process. Bulk density average of olive stones analyzed is 693 kg/m³. This parameter can vary extensively according to size particle, moisture and pulp content.

Furthermore, in order to continue with characterization study, 10 samples have been analyzed to determine other parameters such as inorganic minor elements, ash melting behavior, particle size distribution and oil content. Methodology to determine these parameters is more complex and expensive than other parameters described. Results of analyzed samples are shown in Table 3.

Table 3

Olive stone quality parameters results obtained from 10 samples analyzed. Oil content and minor elements are expressed in dry basis. Arsenic and mercury content have not been measured due to limitations with the equipment used.

Parameter	Average	Standard deviation	Minimum value	Maximum value	
Oil content (%)	0.29	0.27	0.06	0.96	
Arsenic (mg/kg)	Not measured				
Cadmium (mg/kg)	0		0	0	
Chromium (mg/kg)	0.199	0.221	0	0.602	
Copper (mg/kg)	1.292	0.460	0.608	2.337	
Lead (mg/kg)	0.082	0.081	0	0.227	
Mercury (mg/kg)	Not measured				
Nickel (mg/kg)	0.186	0.125	0	0.402	
Zinc (mg/kg)	0.418	0.471	0	1.486	
Ash melting behavior (°C)	*SST		1400	1460	
	*DT		1449	>1500	
	*HT		1454	>1500	
	*FT		1470	>1500	
Particle size (%)	Fines ≤ 1.4 mm	3.73	3.19	0.63	12.33

*SST: shrinkage starting temperature; DT: deformation temperature; HT: hemisphere temperature; FT: flow temperature.

Minor elements in biomass are studied for environmental control. High minor element content can be found in biomass due to contaminations with soils, paint, chemical preservatives or fertilizers. Leaves and tree bark increase the minor element content in woody biomass. Minor elements content in olive stone samples are very low. Maximum value observed has been 2 mg/kg of copper (expressed as dry weight). Olive stone minor element content is similar or lower than other biomass such as pinewood, straws, grain and fruit kernels [11].

Oil content in olive stone samples has been studied and values observed range from 0.06 to 0.96%. Main source of olive stone oil content is due to pulp content. Pulp has been separated and analyzed with a result of 6% on average of oil content. Consequently, samples with higher pulp contents have obtained higher oil content. This residue should be removed since it produces pollutant emissions and troubles in the combustion process.

Concerning the ash melting behavior, olive stone samples present high ash melting temperatures as is shown in Table 3. All determined temperatures in all samples are higher than 1400 °C. Solid biofuels with low ash melting temperature produce slag deposits and corrosion in heating appliances. Concerning ash melting behavior, values found in literature in samples of woody biomass, cereals or grasses have melting temperatures similar or lower than olive stone samples [24]. This result suggests olive stone is suitable for domestic thermal processes.

Finally, olive stone samples have been studied according to the size particle. Fines study is very important because they produce emissions and uncontrolled combustions [26]. Results observed show a large range for fines parameter of olive stone samples analyzed, from 0.63 to 12.33%. This result can be explained since pulp content is one of the main factors that contribute to this variability.

3.2. Olive stone specifications

Information obtained by this research has been organized with the purpose of proposing a specification for olive stone quality parameters as biofuel. Olive stone samples have been divided into groups according to quality parameters determined. Additionally, oil content has been included as an important quality parameter to check in this biofuel. Data are described in a similar way to the European quality label for wood pellets and they are shown in

Table 4. Two quality categories have been set up. On the one hand, first quartile data of each parameter (shown in Table 2), including oil content and fines, have been taken into account to create a first olive stone quality specification, Quality A (QA). On the other hand, a second quality specification, Quality B (QB), has been determined taking into account third quartile (see Table 2) of olive stone quality parameters analyzed. QA and QB are different, being QA higher quality specification than QB. Specifications of olive stone minor elements have been designed with the same data of the European quality label for wood pellets due to olive stone samples analyzed are not contaminated and present low values for these parameters.

Each olive stone sample must comply with every specification proposed in this research to be included in one of the two categories proposed, QA or QB. According to this classification, 3 olive stone samples analyzed are included in QA and 65 samples in QB. Other samples are out of these quality categories due not to satisfy at least one of the quality parameter specifications.

It should be noted that this quality classification has been designed with statistical information obtained from samples analyzed in this research and olive stone samples out of these quality categories could be suitable for thermal processes even if they do not comply all the parameter specifications.

3.3. Olive stone quality index

A simple and understandable quality index has been designed from data obtained in this research. Scores obtained with a formula are useful in order to estimate olive stone samples suitability for thermal processes. Parameters taken into account for quality index calculation are moisture, volatile matter, LHV, chlorine, ash, sulfur and nitrogen content. All the parameters introduced in the formula are expressed in dry weight basis except LHV, which is included as received (wet weight basis). These parameters assess the main properties of the biofuel combustion and corrosion. Required methodologies to determine them are not complex or expensive.

Quality index is calculated as is shown down below:

$$QI_{TOTAL} = (QI_1 + QI_2)/2$$

Table 4
Specification of olive stone for thermal processes. Classification has been designed with statistical information obtained with the analysis of samples in this research.

Property class/analysis method	Unit	Quality A (QA)	Quality B (QB)
Moisture, M, EN 1477-1, EN 14774-2	As received, w%, wet basis	M15 ≤ 15	M20 ≤ 20
Ash, A, EN 14775	w-% dry	A0.6 ≤ 0.6	A0.9 ≤ 0.9
Net calorific value, Q, EN 14918	As received, MJ/kg	Q15.9 ≥ 15.9	Q14.7 ≥ 14.7
Bulk density, BD, EN 15103	kg/m ³	BD730 ≥ 730	BD650 ≥ 650
Nitrogen, N, EN 15104	w-% dry	N0.12 ≤ 0.12	N0.17 ≤ 0.17
Sulfur, S, EN 15289	w-% dry	S0.02 ≤ 0.02	S0.02 ≤ 0.02
Chlorine, Cl, EN 15289	w-% dry	Cl0.02 ≤ 0.02	Cl0.03 ≤ 0.03
Arsenic, As, EN 15297*	mg/kg dry	≤1	≤1
Cadmium, Cd, EN 15297*	mg/kg dry	≤0.5	≤0.5
Chromium, Cr, EN 15297*	mg/kg dry	≤10	≤10
Copper, Cu, EN 15297*	mg/kg dry	≤10	≤10
Lead, Pb, EN 15297*	mg/kg dry	≤10	≤10
Mercury, Hg, EN 15297*	mg/kg dry	≤0.1	≤0.1
Nickel, Ni, EN 15297*	mg/kg dry	≤10	≤10
Zinc, Zn, EN 15297*	mg/kg dry	≤100	≤100
Ash melting behavior, prEN15370	°C	Informative	Informative
Oil content, by Soxhlet method	%	≤0.13	≤0.35
Particle size, Fines ≤ 1.4 mm	%	≤2	≤5

*Data taken from standard EN14961-2.

Table 5

Scores obtained of 176 olive stone samples analyzed and a comparison between quality specification developed and the quality index.

Quality index			Quality specifications*		
Score	% of all the samples	Number of samples	Quality A (QA)	Quality B (QB)	Out
10 – 9	0	0			
8.9 – 8	0	0			
7.9 – 7	10.2	18	3	14	1
6.9 – 6	33.0	58		37	21
5.9 – 5	31.8	56		14	42
4.9 – 4	17.0	30			30
3.9 – 3	4.5	8			8
2.9 – 2	2.3	4			4
1.9 – 1	0.6	1			1
0.9 – 0	0.6	1			1

*Quality specifications described in Table 4.

$$QI_1 = -0.148 * \text{Moisture}(\%) + 0.45 * \text{Volatile}(\%) + 0.728 * \text{LHV}(\text{MJ}/\text{kg}) - 40.17$$

$$QI_2 = -1.666 * \text{Ash}(\%) - 6.826 * \text{N}(\%) - 90.91 * \text{S}(\%) - 0.0116 * \text{Cl}(\text{mg}/\text{kg}) + 12.87$$

The final result for the quality index (QITOTAL) is the average of two sub-quality indexes. First quality index (QI1) is related to combustion and suitability of the sample for thermal power generation. Second quality index (QI2) is concerning maintenance, corrosion and emissions produced.

Score obtained in each index reaches values from 0 to 10, where 10 points is the best score for one olive stone sample.

Quality indexes for olive stone samples analyzed in this research have been calculated and scores are showed in Table 5. Most of the samples have scores from 5 to 7 points. The best olive stone scores are between 7 and 8 points.

At the end of the Table 5, quality index has been compared with olive stone specifications designed in this work. On the one hand, all the samples with scores below 5 points are not included in QA or QB specifications and the three olive stone samples included in QA have obtained a score next to 8 points. On the other hand, a sample with 7.6 points of score is not included in quality specifications due to nitrogen content is too high but the other parameters are well suited for thermal processes. Consequently, both olive stone quality criteria contribute to the same results but specific olive stone samples are classified in a different way.

It should be noted that the quality index proposed has some limitations such as it can be only used with olive stone samples and parameters have to be included in the ranges of the Table 2. If one olive stone sample has a parameter above the maximum or below the minimum value, it is necessary to introduce in the formula maximum or minimum value for that parameter shown in Table 2.

4. Conclusions

Knowledge of olive stone energetic properties is a necessary tool for an efficient energetic valuation. In this research, several olive stone quality parameters have been compared with other traditional biofuels, presenting this residue suitable properties for combustion processes.

Olive stone properties analyzed have been utilized in order to design two easy and understandable olive stone quality systems.

Initially, a classification of olive stone quality parameters has been established and data have been described in a similar way to European quality label for wood pellets. On the one hand, this classification has shown to be strict since if only one parameter do

not comply with all specifications selected, the sample is out of the quality system. Furthermore, another drawback observed is that determination methodologies of some parameters included are expensive and time-consuming. On the other hand, the information supplied by this type of quality system is very comprehensive and it could be used by standardized organizations to develop a normalization process in the future.

This research has been completed with a simple quality index to evaluate easily and economically the quality of olive stone samples. A score is obtained with a formula in which quality parameter values are introduced. This score permits to know the suitability of an olive stone sample for generation of thermal energy according to combustion, maintenance, corrosion and emissions factors. The main utility of this quality index could be the comparison of different olive stone samples among them and it would become an important tool to enable efficient trading of this biofuel and to achieve good understanding between seller and customer.

Both quality systems have been compared and results are very similar with exceptions. To sum up, both of them can be used in order to provide unambiguous and clear classification principles for olive stone residues. This study could be concluded in the future with combustion experiments in heating devices to check and improve the quality systems given in this research.

Acknowledgments

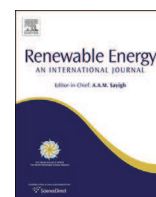
This research was funded by the Innovation and Science Division of the Andalusian Regional Government (Research Projects code AGR6813).

References

- [1] Demirbas A, Sahin-Demirbas A, Demirbas AH. Global energy sources, energy usage, and future developments. *Energy Sourc* 2004;26:191–204.
- [2] Permchart W, Kouprianov VI. Emission performance and combustion efficiency of a conical fluidized-bed combustor firing various biomass fuels. *Bioresour Technol* 2004;92:83–91.
- [3] European Biofuels Technology Platform. Strategic research agenda 2010 update; 2010.
- [4] Garcia-Maraver A, Zamorano M, Ramos-Ridao A, Diaz LF. Analysis of olive grove residual biomass potential for electric and thermal energy generation in Andalusia (Spain). *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:745–51.
- [5] Lopez FJ, Pinzi S, Ruiz JJ, Lopez A, Dorado MP. Economic viability of the use of olive tree pruning as fuel for heating systems in public institutions in South Spain. *Fuel* 2010;89:1386–91.
- [6] Agencia andaluza de la energia. Aprovechamiento en Andalucía de los residuos generados en el olivar; 2009.
- [7] Spinelli R, Picchi G. Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass; 2010.
- [8] AENOR. UNE-EN 14961–2 Biocombustibles solidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 2: Pelets de madera para uso no industrial; 2012.
- [9] Agencia Andaluza de la Energía (AAE). La situación de la biomasa en Andalucía en enero de 2008; 2008.
- [10] Secretaria general del medio rural y la producción ecológica (Junta de Andalucía). Potencial energético de los subproductos de la industria olivarera de Andalucía; 2010.
- [11] AENOR. UNE-EN 14961–1 Biocombustibles solidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 1 :Requisitos generales; 2010.
- [12] AENOR. UNE-EN 14918 Biocombustibles solidos. Determinacion del poder calorifico; 2009.
- [13] AENOR. UNE-EN 15296 Biocombustibles solidos. Conversion de los resultados analiticos de una base a otra; 2011.
- [14] Wei XL, Schnell U, Hein KRG. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. *Fuel* 2005;84:841–8.
- [15] Mata-Sánchez J, Pérez Jiménez JA, Díaz-Villanueva MJ, Serrano A, Núñez-Sánchez N, López-Giménez FJ. Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value. *Fuel* 2013;113:750–6.
- [16] Pang CH, Hewakandamby B, Wu T, Lester E. An automated ash fusion test for characterisation of the behaviour of ashes from biomass and coal at elevated temperatures. *Fuel* 2013;103:454–66.
- [17] Zamorano M, Popov V, Rodríguez ML, García-Maraver A. A comparative study of quality properties of pelletized agricultural and forestry lopping residues. *Renew Energy* 2011;36:3133–40.
- [18] Wang LJ, Shahbazi A, Hanna MA. Characterization of corn stover, distiller grains and cattle manure for thermochemical conversion. *Biomass Bioenergy* 2011;35:171–8.
- [19] Erol M, Haykiri-Acma H, Küçükbayrak S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. *Renew Energy* 2010;35:170–3.
- [20] Amici A, Verna M, Martillotti F. Olive by-products in animal feeding: improvement and utilization-CIHEAM-Options Mediterraneanness. p. 149–52.
- [21] Garcia R, Pizarro C, Lavin AG, Bueno JL. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresour Technol* 2012;103:249–58.
- [22] Ergüdenler A, Isigigür A. Agricultural residues as a potential resource for environmentally sustainable electric power generation in Turkey. *Renew Energy* 1994;5:786–90.
- [23] Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010;89:913–33.
- [24] Van Loo S, Koppejan J. The handbook of biomass combustion & co-firing; 2008.
- [25] Becidan M, Todorovic D, Skreiberg O, et al. Ash related behaviour in staged and non-staged combustion of biomass fuels and fuel mixtures. *Biomass Bioenergy* 2012;41:86–93.
- [26] Lehtikangas P. Storage effects on pelletised sawdust, logging residues and bark. *Biomass Bioenergy* 2000;19:287–93.

ARTÍCULO III

**Assessment of near infrared spectroscopy for
energetic characterization of olive
byproducts**



Assessment of near infrared spectroscopy for energetic characterization of olive byproducts



Jesús Mata Sánchez^a, Jose Antonio Pérez Jiménez^{a,*}, Manuel Jesús Díaz Villanueva^a, Antonio Serrano^b, Nieves Núñez^b, Jesús López Giménez^c

^a Department of Biomass, CTAER Foundation, Scientific and Technology Park, GEOLIT, Jaén, Spain

^b NIR Soluciones, S.L., Rabanales 21 Science and Technology Park, Córdoba, Spain

^c Department of Rural Engineering, Faculty of Agricultural and Forestry Engineering, University of Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 January 2014

Accepted 22 August 2014

Available online

Keywords:

Near infrared spectroscopy

Chemometrics

Energetic uses

Olive stone

Olive tree pruning

“Orujillo”

ABSTRACT

The use of biofuels is a key factor in this transition away from fossil fuels. Today, biofuels are only a small share of world total energy supply. The characterization of biomass is a substantial improvement in the valorization of these resources, allowing a rational and controlled use of its energy potential. Therefore, a fast, reliable and cheap analytical technique is mandatory in order to increase the quality control of these products in the bioenergetic industry and enable comprehensive traceability of raw materials and processes in pursuit of a better use of resources. Near-Infrared (NIR) spectroscopy is eligible for the development of quality control systems of products and processes in accordance with the new demands taking into account their high response speed, low cost per sample, absence of sample preparation, versatility for the analysis of many different products and parameters. NIR spectroscopy prediction model for determination of quality parameters such as moisture, gross energetic value, ash content, volatile fraction content, and elemental composition (Carbon, Hydrogen, and Nitrogen) from ground and dried olive residues have been obtained. High accuracy in prediction for a test set has been achieved for all the parameters ($R^2 > 0.7$) except for Hydrogen content. As expected, Standard Error of Prediction (SEP) for ground samples is better than dried samples except for moisture content. This study illustrates the possibility of using the NIR technique in combination with multivariate data analysis to predict economically important properties of olive byproducts for energetic uses.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The transformation of energy systems from fossil fuels to renewable forms of energy is greatly needed as stated in the Kyoto protocol [1] in order to mitigate climatic change caused by non-neutral CO₂ emissions. In addition, limited oil resources are an argument for renewable energy becoming ever stronger over time. An important step in decreasing the levels of greenhouse gases in our atmosphere is to increase the contribution of renewable energy to our energy supply [2]. Biomass, a key renewable energy source, accounted for 8.4% of the total final energy consumption in Europe in 2011 [3], predominately through heat and power applications. The sustainable utilization of agricultural crops and residues as sources of renewable energy will require optimization of operations within the biomass-to-bioenergy chain [4]. The conversion of

biomass to energy is influenced by the type of feedstock, its physical characteristics and chemical composition [5]. Therefore, chemical composition of biomass fuels can influence the choice of conversion technology and process control in the selected energy conversion pathway. Sluiter et al. [6] stated that accurate feedstock compositional analysis will enable evaluation of conversion yields and process economics due to changes in feedstock or process design.

Cellulosic plant materials represent a suitable source for production of valuable products [7]. However, many physicochemical, structural and compositional factors hinder biomass conversion processes [8]. Methods to characterize such modified biofuels for commercial markets and for on-line process control of biofuel conversion in energy plants should be fast, simple and robust.

Depending on the plant species, variety and site, the chemical compositions show large variations. Wood, for example, is made up of ca. 50.7% C, 43.1% O, 5.9% H, 0.2% N and only small amounts of other elements given as weight percent of dry weight [9]. The major factor of interest for biofuel characterization is the energy content.

* Corresponding author.

E-mail address: joseantonio.perez@ctaer.com (J.A. Pérez Jiménez).

The energy content of different covalent bonds contributing to the calorific value are in descending order: C=C > S–H > C–H > C–C > C–N > N–H > C=O > C–O > O–H, which is valid for gases [10]. The variation range in gross calorific value expressed as kilo joules per gram (kJ/g) fresh biomass is highly dependent on the constituents of the material as well as ash and moisture content [11]. Ashes, not only as oxides, can during burning also cause problems such as agglomeration and deposits in the burner or in heat exchanging devices [12]. In addition to this, elemental composition could be also used as a potential indicator of problems during the burning process together with ash content [13].

In the Mediterranean areas of southwest Europe, agricultural and industrial related activities are very important, but they produce large quantities of residues. This is the case of olive tree pruning, olive stone and dry depleted olive-pomace (“orujillo”) residues, which have traditionally been used for domestic heating in rural areas and which are an important source of residual biomass [14,15]. Biofuel quality parameters as gross calorific value, ash content and elemental composition, among others, is essential to solid biofuel development [16,17].

Near-infrared (NIR) spectroscopy, in combination with multivariate data analysis, is of interest to characterize biofuels (solids and liquids) because it is a fast and non-destructive method suitable for on-line measurements. Studies have also shown the high potential of NIR spectroscopy to predict not only moisture content [18–20], cellulose, hemicellulose and lignin [21–24], but also calorific value and ash content in biomass samples like stem and branch wood [25], switchgrass [26], corn stover [27] and bio-energetic crops [28].

NIR radiation interacts with overtones of vibrating bonds in polar molecules [29] and penetrates deeper into organic samples than ultra violet, visual or infrared radiation does. The NIR technique is widely used in the chemical, pharmaceutical and food industries for process control and product quality [30,31]. The interpretation of models based on overtone vibrations in NIR is not as straightforward as for the fundamentals found in the infrared spectrum. Therefore multivariate models are, besides being predictive, also useful in the interpretation of overlapping and wide overtone bands. Based on the hypothesis that NIR spectra reflect chemical and physical properties of biomass, the objective was to use NIR data modeled by principal component analysis (PCA) to overview data and by partial least squares (PLS) to obtain multivariate predictive models for moisture, ash, volatile fraction, calorific content and elemental composition in ground and dried olive byproducts such as olive stones, olive tree pruning and “orujillo”. In addition to this, external validations of the models along three months have been carried out in order to evaluate the robustness of the method and the following uses in routine analysis.

2. Materials and methods

The olive residues were collected from the Andalusian region, in provinces such as Seville, Malaga, Granada and mainly, from Jaén and Córdoba, where most of Andalusian olive oil residues are generated [14]. A sampling plan was designed to collect olive stone residues from different Andalusian industries, including olive oil factories called “almazaras” and distribution companies, residues of olive tree pruning (woodchip, leaves, branches and mixture of them) from different places and “orujillo” from several energetic companies. A set of 250 olive residue samples were collected from 2010 to 2012 to build the NIR spectroscopy prediction models, and 53 samples were collected in 2013 to validate the model. The collected samples were dried, ground to 0.25 mm and analyzed in Advanced Technological Centre for Renewable Energies (CTAER)

laboratory. Results and parameters in NIR spectroscopy model are calculated in dry weight basis.

2.1. Reference analysis

Quality parameters have been determined by official methods established by the European Standard Technology Committee. In Spain, the adaptation of this methodology was established by the Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR). Standards and used measurement equipment are shown in Table 1.

2.2. NIR spectroscopy analysis

Two different kinds of samples were analyzed in this study, namely: dried samples, olive residues dried at room temperature for 24 h or oven dried (<40 °C); and ground samples, olive residues dried at room temperature for 24 h or oven dried (<40 °C) and ground up to 0.25 mm. Ground samples are stabilized at room temperature for 24 h previous analysis. NIR spectroscopy analyses of dried and ground samples were carried out in reflectance mode and using a non-NIR absorbing glass petri dish of 98 mm diameter. NIR spectral data were collected with an FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker Optics, Ettlingen, Germany) equipped with a gold integrating sphere and using a rotating module, which allows the scan of the whole sample. The spectral data were collected over the range 12,500–3800 cm⁻¹ (resolution 16 cm⁻¹, scanner velocity: 10 kHz, background: 64 scans, sample: 64 scans) at room temperature. In all cases, two repetitions per sample were analyzed and the mean spectrum of both repetitions was used for chemometric data treatment. Instrument control and initial data processing were performed using OPUS software (v. 6.5 Bruker Optics). Spectral repeatability of dried and ground samples was evaluated using the Root Mean Squared (RMS) statistic. This statistic was used to eliminate spectra displaying considerable variations and a poor signal/noise ratio. The RMS statistic is the averaged root mean square of differences between the different repetitions scanned at *n* wavelengths [32,33]. All samples displaying RMS values higher than the cutoff limit were discarded from the final set before averaging the spectra for each sample.

2.3. Chemometric data analysis

NIR spectrum frequently contains data points carrying overlapping information hence powerful statistical techniques such as multivariate analysis must be employed in order to extract useful information and to minimize noise and redundant information. Multivariate analysis techniques such as principal component analysis (PCA) and partial least squares (PLS) regression can be

Table 1
Biomass quality parameters standards followed and measurement equipment used.

Parameter	Standards	Measurement equipment
Moisture (%)	EN 14774-1	Drying Oven Memmert UFE 700
Ash (%)	EN 14775	Muffle Furnace NABERTHERM LVT 15/11
Volatile matter (%)	EN 15148	Muffle Furnace NABERTHERM LVT 15/11
Gross calorific value (MJ/kg)	EN 14918	Calorimeter Parr 6300
Net calorific value (MJ/kg)	EN 14918	Calorimeter Parr 6300
Total carbon (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400
Total hydrogen (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400
Total nitrogen (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400

employed to compute a new smaller set of variables i.e. latent variable, which are linear combinations of the spectral data and can be used in exploratory analysis of the data (PCA) or in the regression model (PLS). In exploratory analysis, the Mahalanobis distance to the center of the spectral population based on a PCA was calculated to detect samples so far from the center of the population called “spectral outliers”. Therefore, redundancies are removed from the data and only the most relevant variation in the spectra is used in the exploratory analysis or in the regression. The near-infrared calibration models were developed using PLS regression and confirmed using k-fold cross-validation. In k-fold cross-validation, a number of samples are left out from the calibration data set and the model is calibrated on the remaining samples. Then, the values for the left-out samples are predicted and the prediction residuals are computed. The process is repeated until each set of samples (4 samples for each set in this study) has been left out once; then all prediction residuals are combined to compute the root mean square error of cross validation (RMSECV).

Prior to PLS regression the spectral database was subjected to a number of pre-treatments including multiplicative scatter correction (MSC), standard normal variant (SNV), first and second derivative steps. The derivative spectra were obtained using the Savitzky–Golay method with segment sizes of 5, 13 and 21 smoothing points [34,35]. Chemical outliers were detected using the Student *T* test to check for differences between reference and predicted values; samples with a *T* value of over 2.5 were considered outliers [36]. For all regression models, a maximum of 4 cross-validation steps were used to detect outliers.

The accuracy of each calibration model can be evaluated using the coefficients of determination (R^2) between the predicted and measured values as stated by Williams [37]. A value for R^2 between 0.50 and 0.65 indicates that discrimination between high and low concentrations can be made. A value for R^2 between 0.66 and 0.81 indicates approximate quantitative predictions, whereas, a value for R^2 between 0.82 and 0.90 reveals good predictions. Calibration models having a value for R^2 above 0.91 are considered to be excellent [38]. Practical utility of the validation models were assessed using the ratio of standard error of prediction to standard deviation of the reference data (RPD). Ideally, the RPD should be three or higher [38].

To develop, optimize and validate the calibration model for quantitative analysis, three sets of samples are required, namely: calibration set, for creating the near-infrared calibration models; calibration test set, for optimization and choice of the best calibration model; and the independent validation set for external validation of the proposed chosen model. The calibration set of samples is used to generate potential calibration models and as such, should include samples covering the full range of potential variation. The calibration test set is used to provide the first ‘test’ or check of the validity of the model. In practice, the calibration set often consists of two thirds of the available sample population and the calibration test set is the remaining third. The validation set (for external validation) is an entirely independent third set of samples, which is not taken from the same (historical) population as those batches used to generate the calibration model.

The validation set of samples is used to validate the calibration model and is used to generate the statistical parameter, the Standard Error of Prediction (SEP), which is an indicator of the validity and predictive ability of the calibration model. An SEP has also been generated for the calibration test set, however this is used as an initial indicator of the predictive validity of the model only. The SEP for the external validation set of samples is the pivotal statistical parameter for the model. The Standard Error of Prediction (SEP) was also used to estimate the standard deviation of differences between NIR spectroscopy prediction values and reference values

for the calibration test set (75 samples) and external validation set (53 samples).

3. Results and discussion

Firstly, a descriptive analysis of the data set has been carried out in order to establish the data set variability for each parameter. As can be seen in Table 2, parameters such as moisture, ash content, volatile fraction, calorific values and carbon content present a great variability in the data set of dried and ground samples. On the other hand, parameters like hydrogen and nitrogen have a low variation between maximum and minimum values and thus its standard deviations are small. Therefore, moisture variability is lower in ground samples than in dried ones due to loss of moisture in the grounding process. The standard deviation of the data set becomes a critical parameter in the prediction model development because of that a small SD value together with a high standard error of the reference method makes impossible to build a good prediction model. According to this, the development of NIR prediction model of hydrogen could be difficult as the reference method has a high standard error and our set of sample has a very low variation for this parameter. Table 2 shows descriptive statistics of the three sets, calibration, calibration test and validation set of dried and ground samples, the comparison of these statistics for each parameter allows us to confirm that the three sets are similar. In most cases, the validation sets of samples present a higher variability than the other sets as could be concluded from the SD values shown in Table 2.

3.1. Population structuring, development and evaluation of quantitative NIR spectroscopy models

It is well described by NIR spectroscopy practitioners the relevance that for NIR spectroscopy calibration has to start with robust and reliable spectral data. The cutoff limit, calculated after analyzing 20 samples by duplicate, was established in 9000 and 4000 for spectra from dried and ground olive residue samples, respectively. Once the repeatability was evaluated with the RMS statistic, samples with low repeatability (RMS higher than the cutoff limit) were removed from the set before averaging, so 12 ground samples and 19 dried samples removed, respectively, from each set of samples. After averaging the spectra, the sample set was composed by 231 spectra from dried samples and 238 spectra from ground samples. An exploratory analysis of each spectra set of samples was carried out by using principal component analysis (PCA), in order to evaluate the internal structure of the spectra and detect spectra from samples so far from the center of the spectral population or spectral outliers. In this case, any spectra from dried samples and 5 spectra from ground samples were removed, respectively, from each sample set. Thus, the final data set of samples was composed by 231 spectra from dried samples and 233 spectra from ground samples.

In order to meet the NIR spectroscopy guidelines for model development, the set of samples (population) were divided into two different sets, calibration and calibration test sets by using sample selection algorithm from spectral data included in the OPUS 6.5 software, according to the ratio two thirds and one third for calibration and calibration test set, respectively. Thus, a calibration test set of 75 spectra from dried and ground samples was selected from the spectra set of samples, and the remaining samples (156 dried samples and 158 ground samples) composed the calibration set and were used to develop the NIR spectroscopy prediction models.

Multivariate NIR spectroscopy models for predicting energetic parameters such as moisture, ash content, volatile fraction, gross

Table 2
(a) Descriptive statistics of the calibration, calibration test and validation set of dried samples. (b) Descriptive statistics of the calibration, calibration test and validation set of ground samples.

		Moisture (%)	Ash (%)	VF (%)	GCV (MJ/kg)	NCV (MJ/kg)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	
(a)										
Calibration	N	156	156	156	156	156	156	156	156	
	Mean	7.7	3.2	80.9	4839	4528	50.4	6.0	0.4	
	SD	3.3	3.9	3.3	134	133	1.4	0.2	0.5	
	Max	21.9	24.7	85.0	5286	4958	53.6	6.7	1.9	
Calibration test	N	75	75	75	75	75	75	75	75	
	Mean	7.8	3.1	81.0	4859	4549	50.6	6.0	0.4	
	SD	3.3	3.2	3.0	126	125	1.4	0.2	0.5	
	Max	15.1	13.1	84.3	5094	4752	52.7	6.6	1.7	
Validation	N	53	53	53	53	53	53	53	53	
	Mean	7.7	4.8	79.3	4830	4526	50.6	5.8	0.7	
	SD	3.1	4.4	4.3	200	197	1.7	0.2	0.6	
	Max	17.7	16.1	84.8	5404	5088	54.3	6.6	1.8	
Min		3.2	0.4	68.2	4465	4168	46.3	5.3	0.1	
	(b)									
	Calibration	N	158	158	158	158	158	158	158	158
		Mean	6.1	3.1	80.8	4825	4513	50.3	6.0	0.4
SD		1.4	3.8	3.3	145	144	1.5	0.2	0.5	
Max		10.1	24.7	85.1	5148	4813	52.7	7.2	1.9	
Calibration test	N	75	75	75	75	75	75	75	75	
	Mean	5.9	3.0	81.0	4824	4512	50.3	6.0	0.4	
	SD	1.2	4.0	3.3	145	144	1.5	0.2	0.4	
	Max	8.9	19.2	84.2	5286	4958	53.6	6.7	1.5	
Validation	N	53	53	53	53	53	53	53	53	
	Mean	7.5	4.8	79.3	4830	4526	50.6	5.8	0.7	
	SD	1.2	4.4	4.3	200	197	1.7	0.2	0.6	
	Max	10.4	16.1	84.8	5404	5088	54.3	6.6	1.8	
Min		5.5	0.4	68.2	4465	4168	46.3	5.3	0.1	

N: number of samples; SD: standard deviation; Max: maximum value; Min: minimum value; VF: volatile fraction; GCV: gross calorific value; NCV: net calorific value.

and net calorific values, carbon, hydrogen and nitrogen content in dried and ground samples were developed using various mathematical spectral pre-treatments: no scatter correction, SNV (Standard Normal Variate) or MSC (Multiplicative Scatter Correction) to correct the scatter, and first or second derivative mathematical treatments with different segment sizes of 5, 13, and 21 smoothing points. Chemometric models were developed and evaluated using different spectral regions between 11,000 and 4000 cm^{-1} , in order to identify the optimal region for each specific parameter. Regression models were obtained using the Partial Least Square

Regression (PLSR) algorithm available in the OPUS software (v. 6.5 Bruker Optics). Cross-validation was used to select the optimal number of factors, in order to avoid overfitting. According to the model development guidelines, 4 samples are left out from the calibration set and the model is calibrated on the remaining samples. Then, the values for the left-out samples are predicted and the prediction residuals are computed. The process is repeated until each set of 4 samples has been left out once; then all prediction residuals are combined to compute the root mean square error of cross validation (SECV). Other statistics used to select the best

Table 3
Calibration statistics for NIR spectroscopy prediction models of energetic parameters in dried and ground samples.

		Treatment	Spectral region	N	PCs	SEC	SECV	R_{CV}^2	SEP _{CT}	RPD _{CT}	SEP _{VT}	
Ground	Moisture	1d + MSC (13p)	9403.8-7498.3 + 5454-4597 cm^{-1}	140	5	0.5	0.6	0.814	0.8	1.5	0.9	
	Ash content	1d + MSC (13p)	9403.8-7498.3 + 6102-4242.9 cm^{-1}	155	13	0.2	0.4	0.988	0.6	6.9	0.6	
	Volatile Fraction	1d (5p)	9403.8-4242.9 cm^{-1}	145	9	0.5	0.6	0.945	0.8	3.9	1.0	
	GCV	1d + SNV (5p)	7506.1-4242.9 cm^{-1}	145	9	32	36	0.896	48	3.0	55	
	NCV	1d + SNV (5p)	7506.1-4242.9 cm^{-1}	139	9	27	33	0.922	47	3.1	54	
	Carbon	1d + SNV (13p)	9403.8-4242.9 cm^{-1}	152	14	0.4	0.5	0.884	0.5	2.9	0.6	
	Nitrogen	1d + SNV (5p)	9403.8-7498.3 + 6102-4242.9 cm^{-1}	154	11	0.04	0.04	0.989	0.06	6.6	0.07	
	Hydrogen	1d + SNV (5p)	9403.8-6094.3 + 5454-4597.3 cm^{-1}	151	7	0.1	0.1	0.394	0.2	1.4	0.2	
	Dried	Moisture	1d + MSC (13p)	9403.8-5446.3 + 4605.5-4242.9 cm^{-1}	147	12	0.2	0.3	0.986	0.8	4.1	0.9
		Ash content	1d + SNV (5p)	9403.8-4597.7 cm^{-1}	142	12	0.3	0.5	0.967	0.6	5.3	0.7
Volatile Fraction		1d (5p)	9403.8-6094.3 + 5454-4597.7 cm^{-1}	149	7	0.6	0.6	0.947	0.8	3.6	1.0	
GCV		1d + SNV (13p)	7506.1-4242.9 cm^{-1}	147	10	36	41	0.836	60	2.1	73	
NCV		1d + SNV (13p)	7506.1-4242.9 cm^{-1}	151	10	46	54	0.754	58	2.2	70	
Carbon		1d (13p)	6102-4242 cm^{-1}	149	9	0.5	0.6	0.727	0.7	2.1	0.8	
Nitrogen		1d + SNV (5p)	9403.8-6094.3 + 5454-4242.3 cm^{-1}	147	7	0.06	0.07	0.972	0.11	4.1	0.14	
Hydrogen		1d + SNV (5p)	7506.1-6094.3 + 5454-4597.7 cm^{-1}	149	6	0.1	0.1	0.310	0.2	1.3	0.2	

N: number of samples; SEC: standard error of calibration; SECV: standard error of cross-validation; R_{CV}^2 : coefficient of determination of cross-validation; SEP_{CT}: standard error of prediction in internal validation; RPD: ratio of performance to deviation; SEP_{VT}: standard error of prediction in external validation.

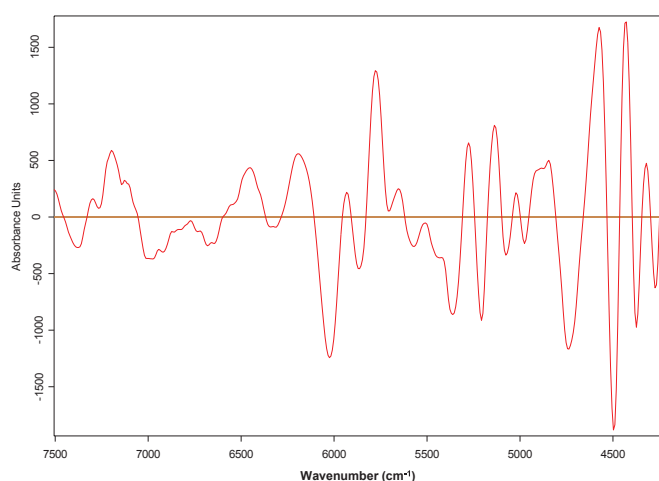


Fig. 1. PLS regression coefficients of NIR spectroscopy prediction model of gross calorific value in dried samples.

model were the Standard Error of Calibration (SEC), the coefficient of determination for cross validation (R_{CV}^2). The best NIR spectroscopy prediction model for each parameter from dried and ground samples are listed in Table 3. Based on the results, good statistics in terms of SEC, SECV and R_{CV}^2 , have been obtained for all the energetic parameters assayed in dried and ground samples except for the hydrogen. The low correlation for hydrogen ($R_{CV}^2 < 0.5$) may be due to the low variability of the calibration set of samples for this parameter and the high error associated with its determination by the reference method. As expected, better results, in terms of SECV and R_{CV}^2 , have been obtained from ground samples than dried ones except for moisture, which provides the best results for dried samples. This result could be explained by the low standard deviation of ground samples in comparison with dried ones (see Table 2).

The most important parameters for energetic uses are moisture, gross calorific value and ash content as these parameters are critical for the energetic valorization of olive residues (olive stone, olive tree pruning, dry solid olive waste). As can be seen in Table 3, the RPD values obtained for dried and ground samples, with the exception of moisture in ground samples abovementioned, are

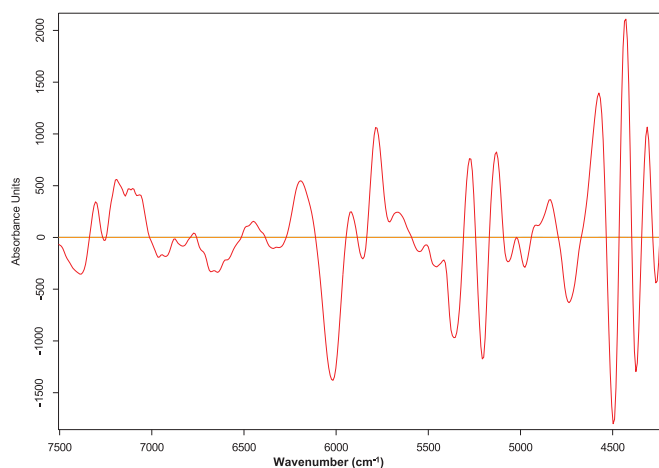


Fig. 2. PLS regression coefficients of NIR spectroscopy prediction model of gross calorific value in ground samples.

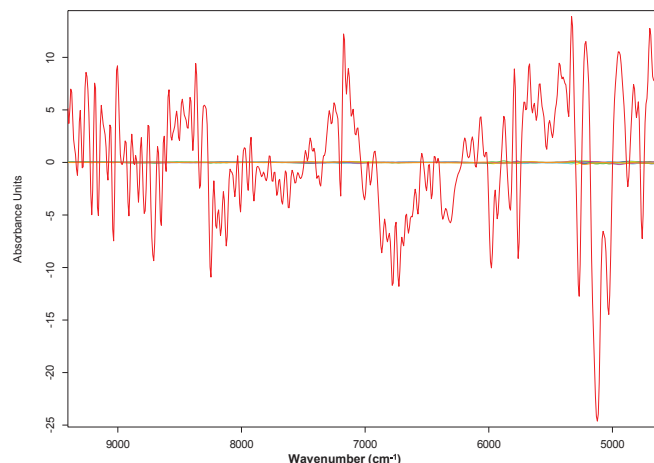


Fig. 3. PLS regression coefficients of NIR spectroscopy prediction model of ash content in dried samples.

higher than 2, and in many cases higher than 3, so the NIR spectroscopy prediction models developed could be used for routine analysis according with Williams recommendations [38]. The chemical bond calorific value in covalent bonds like C=C, C-H, N-H, C=O, C-O and O-H give overtones in NIR. This is exemplified by the PLS prediction model of gross calorific value both dried (Fig. 1) and ground (Fig. 2) samples, and these models were spanned by the triangular end points of C-H stretching at 5785 cm^{-1} , O-H stretching and bending at 5165 cm^{-1} nm and a combination of O-H and C-O stretching at 4405 cm^{-1} . The model indicated a low, or no contribution of N-H, which is natural as N has a low occurrence in wood. We had expected, according to Osborne et al. [29], that overtones at 4672 , 4566 and 4260 cm^{-1} of C=C, e.g. in extractives, in combination with C-H vibrations should contribute more to the model. However, it was only at 4672 cm^{-1} that some contribution of these double bonds was present (Figs. 1 and 2). Thus, vibrations connected to C-H, C-O and O-H but to some degree also to C=C were the basis for the good gross calorific models. Previous studies have shown that it is possible to determine inorganic compounds using NIR spectroscopy [39]. PLS regression coefficients for NIR spectroscopy prediction models of ash content in dried and ground samples are depicted in Figs. 3 and 4, respectively. Simple inorganic

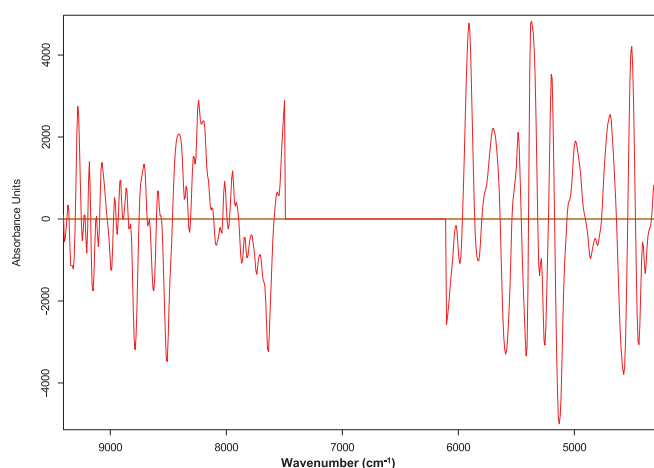


Fig. 4. PLS regression coefficients of NIR spectroscopy prediction model of ash content in ground samples.

constituents will not absorb in the infrared region however, inorganic complexes can. Diatomic molecules produce one vibration along the chemical bond, while monatomic ligands, where metals coordinate with atoms such as halogens, H, N or O, produce characteristic infrared bands [40]. For example, the carbonate ion has absorption bands in the NIR region (5260, 5000, 4630 and 4255 cm^{-1}). Note that the most important coefficients appeared in the spectral region between 5400 and 4200 cm^{-1} , mainly in the model for ground samples (Fig. 4), and coinciding with the carbonate ion absorption bands, so both models are well developed and upon a solid basis.

Finally, carbon and nitrogen content are parameters of interest as carbon could be associated to the calorific power of a sample and nitrogen could be used as quality parameter of the sample taking into account that high nitrogen values could cause emissions and environmental issues. As can be seen in Table 3, GCV and NCV statistics are better than carbon content statistics in both cases, dried and ground samples. Thus, carbon content is an important parameter related to the calorific power of biomass sample but there are other constituents that have to be into account. On the other hand, excellent results, in terms of SECV, SEP and R^2 , have been obtained in the determination of nitrogen content by NIR technology (see Table 3), and thus, this parameter could be used in routine analysis as quality parameter.

3.2. External validation of the quantitative NIR spectroscopy models

The quantitative NIR spectroscopy models were applied to a set of external samples ($N = 53$) collected in 2013, so this set is entirely independent, as it was not taken from the same (historical) population as those batches used to generate the calibration model (calibration and calibration test sets). Results for the prediction expressed as standard error of prediction (SEP_{VT}) are shown in Table 3. As expected, all SEP_{VT} values are higher than SEP_{CT} ones, but in any case exceeds 20%. The highest increases were observed in volatile fraction, GCV, NCV and nitrogen content, this rise is also found in the reference data listed in Table 2 probably due to the presence of several olive stone samples rich in olive pulp content. The good results obtained in the prediction of a temporary different set of samples indicate that the quantitative NIR spectroscopy prediction models are robust and could be used in routine analysis.

4. Conclusion

In conclusion, it was shown that quality parameters for energetic valorization like gross calorific values, moisture, ash, volatile fraction and elemental composition in olive byproducts can be modeled with high accuracy. In addition to this, external validations of the models have been carried out with good results allowing the use of these models for routine analysis. This illustrated that NIR technique has high potential for applications to predict biofuels quality parameters in few seconds to ensure the quality of the final product to the consumer.

Acknowledgments

This research was funded by the Innovation and Science Division of the Andalusian Regional Government (Research Projects code AGR6813).

References

[1] UNFCCC. Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change, United Nations. 1998 [New York, USA].

- [2] International Energy Agency (IEA). World energy outlook 2014. Paris, France: IEA Publications; 2014.
- [3] AEBIOM. European bioenergy outlook. 2013.
- [4] Carneiro P, Ferreira P. The economic, environmental and strategic value of biomass. *Renew Energy* 2012;44(0):17–22.
- [5] Gil MV, Oulego P, Casal MD, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresour Technol* 2010;101(22):8859–67.
- [6] Sluiter JB, Ruiz RO, Scarlata CJ, Sluiter AD, Templeton DW. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods. *J Agric Food Chem* 2010;58(16):9043–53.
- [7] Andres RJ, Fielding DJ, Marland G, Boden TA, Kumar N. Carbon dioxide emissions from fossil-fuel use. *Tellus* 1999;51B:759–65.
- [8] Ludwig J, Marufu LT, Huber B, Andreae MO, Helas G. Domestic combustion of biomass fuels in developing countries: a major source of atmospheric pollutants. *J Atmos Chem* 2003;44(1):23–37.
- [9] Werther J, Saenger M, Hartge EU, Ogada T, Siagi Z. Combustion of agricultural residues. *Prog Energy Combust Sci* 2000;26(1):1–27.
- [10] Ebersson L. *Organisk kemi* [Eng: Organic chemistry]. Stockholm, Sweden: Almqvist & Wiksell; 1969. p. 568.
- [11] Rhén C. Chemical composition and gross calorific value of the above-ground biomass components of young picea abies. *Scand J For Res* 2004;19(1):72–81.
- [12] Brus E, Öhman M, Nordin A, Boström D, Hedman H, Eklund A. Bed agglomeration characteristics of biomass fuels using blast-furnace slag as bed material. *Energy Fuels* 2004;18(4):1187–93.
- [13] Antti H. *Multivariate characterization of wood related materials* [Dissertation]. Umeå, Sweden: Department of Chemistry, Umeå University; 1999. ISBN 91-7191-712-8.
- [14] Agencia Andaluza de la Energía (AAE). La situación de la biomasa en Andalucía en enero de 2008. 2008.
- [15] Rodríguez G, Lama A, Rodríguez R, Jiménez A, Guillén R, Fernández-Bolaños J. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresour Technol* 2008;99(13):5261–9.
- [16] Mata-Sánchez J, Pérez-Jiménez JA, Díaz-Villanueva MJ, Serrano A, Núñez-Sánchez N, López-Giménez FJ. Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study. *Renew Energy* 2014;66:251–6.
- [17] Mata-Sánchez J, Pérez-Jiménez JA, Díaz-Villanueva MJ, Serrano A, Núñez-Sánchez N, López-Giménez FJ. Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value. *Fuel* 2013;113(0):750–6.
- [18] Thygesen LG, Lundqvist SO. NIR measurement of moisture content in wood under unstable temperature conditions. Thermal effects in near-infrared spectra of wood (Part 1). *J Near Infrared Spectrosc* 2000;8:183–9.
- [19] Thygesen LG, Lundqvist SO. NIR measurement of moisture content in wood under unstable temperature conditions: part 2. Handling temperature fluctuations. *J Near Infrared Spectrosc* 2000;8:191–9.
- [20] Lestander TA, Geladi P. NIR spectroscopic measurement of moisture content in Scots pine seeds. *Analyst* 2003;128:389–96.
- [21] Antti H, Sjöström M, Wallbäck L. Multivariate calibration models using NIR spectroscopy on pulp and paper industrial applications. *J Chemom* 1996;10(5–6):591–603.
- [22] Axrup L, Markides K, Nilsson T. Using miniature diode array NIR spectrometers for analysing wood chips and bark samples in motion. *J Chemom* 2000;14(5–6):561–72.
- [23] Raymond CA, Schimleck LR. Development of near infrared reflectance analysis calibrations for estimating genetic parameters for cellulose content in *Eucalyptus globulus*. *Can J For Res* 2002;32(1):170–6.
- [24] Naik S, Goud VV, Rout PK, Jacobson K, Dalai AK. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renew Energy* 2010;35(8):1624–31.
- [25] Gillon D, Hernando C, Valette JC, Joffre R. Fast estimation of the calorific values of forest fuels by near infrared-reflectance spectroscopy. *Can J For Res* 1997;27(5):760–5.
- [26] Park JI, Liu L, Philip Ye X, Jeong MK, Jeong YS. Improved prediction of biomass composition for switchgrass using reproducing kernel methods with wavelet compressed FT–NIR spectra. *Expert Syst Appl* 2012;39(1):1555–64.
- [27] Liu L, Ye XP, Womac AR, Sokhansanj S. Variability of biomass chemical composition and rapid analysis using FT–NIR techniques. *Carbohydr Polym* 2010;81(4):820–9.
- [28] Fagan CC, Everard CD, McDonnell K. Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy. *Bioresour Technol* 2011;102(8):5200–6.
- [29] Osborne BG, Fearn T, Hindle PH. *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*. 2nd ed. Harlow, Essex, UK: Longman Scientific and Technical; 1993.
- [30] Müller A, Steinhart H. Recent developments in instrumental analysis for food quality. *Food Chem* 2007;102(2):436–44.
- [31] Nicolaï BM, Beullens K, Bobelyn E, Peirs A, Saeys W, Theron KI, et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review. *Postharvest Biol Technol* 2007;46(2):99–118.
- [32] Shenk JS, Westerhaus MO. Analysis of agriculture and food products by near infrared reflectance spectroscopy. Monograph, NIRSystems; 1995.
- [33] Shenk JS, Westerhaus MO. Calibration the ISI way. In: Davies AMC, Williams PC, editors. *Near infrared spectroscopy: the future waves*. Chichester, U.K: NIR Publications; 1996. p. 198–202.

- [34] Alciaturi CE, Escobar ME, De La Cruz C. A numerical procedure for curve fitting of noisy infrared spectra. *Anal Chim Acta* 1998;376(2):169–81.
- [35] Vaiphasa C. Consideration of smoothing techniques for hyperspectral remote sensing. *ISPRS J Photogrammetry Remote Sens* 2006;60(2):91–9.
- [36] Howard M, Workman Y. *Statistics in spectroscopy*. NY: Academic Press Inc.; 1991.
- [37] Williams P. *Near-infrared technology – getting the best out of light. A short course in the practical implementation of near infrared spectroscopy*. 1.1 ed. 2003 [Nanaimo, Canada].
- [38] Williams PC. Implementation of near-infrared technology. In: Williams PC, Norris K, editors. *Near infrared technology in the agriculture and food industries*. 2nd ed. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists; 2001.
- [39] Chen JY, Matsunaga R, Ishikawa K, Zhang H. Main inorganic component measurement of seawater using near-infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc* 2003;57:1399–406.
- [40] Stuart BH. *Inorganic molecules*. John Wiley & Sons, Ltd.; 2005.

ARTÍCULO IV

**Corrosive Properties Prediction from Olive
Byproducts Solid Biofuel by Near Infrared
Spectroscopy**

Corrosive Properties Prediction from Olive Byproducts Solid Biofuel by Near Infrared Spectroscopy

J. Mata-Sánchez,[†] José A. Pérez-Jiménez,^{*,†} Manuel J. Díaz-Villanueva,[†] A. Serrano,[‡] N. Núñez-Sánchez,[‡] and Francisco J. López-Giménez[§]

[†]Department of Biomass, CTAER Foundation, Scientific and Technology Park, GEOLIT, Jaén, Spain

[‡]NIRSoluciones, S.L., Rabanales 21 Science and Technology Park, Córdoba, Spain

[§]Department of Rural Engineering, School of Agricultural and Forestry Engineering, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario ceiA3, University of Córdoba, Córdoba, Spain

ABSTRACT: Biofuel characterization constitutes a substantial improvement in the valorization of this resource and allows a rational and controlled use of its energy potential. Corrosion and slagging are primary concerns of solid biofuels; the occurrence and extent of these phenomena depend significantly on the concentration of chlorine in the solid biofuel and the presence of elements such as potassium, sulfur, sodium, phosphorus, calcium, magnesium, iron, or silicon. Solid biofuels quality parameters are being determined by official methods established by the European Standard Technology Committee. Nevertheless, their implementation in the bioenergetic industry is scarce because these methods are expensive, tedious, and time-consuming. Therefore, a faster, more reliable, and cheaper analytical technique is mandatory in order to detect high concentrations of these parameters and avoid subsequent damages in heat exchanging surfaces. Near-infrared (NIR) spectroscopy is an eligible technique due to its high response speed, low cost per sample, absence of sample preparation, and versatility for the analysis of many different products and parameters. In this work, 250 samples of olive stone, olive tree pruning and dry depleted olive pomace, known also as “orujillo”, have been collected, and NIR prediction model for determination of parameters such as chlorine, sulfur, and potassium have been obtained and evaluated. Correlation between actual and predicted values (R^2) was used to test the performance of calibrations. Practical utility of the validation models were assessed using the ratio of standard error of prediction to standard deviation of the reference data (RPD). High accuracy in prediction for a test set has been achieved for chlorine, sulfur, and potassium content ($R^2 > 0.9$ and $RPD > 3$), and standard error of prediction (SEP) values obtained in external validation with 53 independent samples are 129 mg kg⁻¹ and 0.008% for chlorine and sulfur, respectively. This study illustrates the possibility of implementing the NIR technique in combination with multivariate data analysis to predict corrosive elements from olive byproducts in an economical and fast way.

1. INTRODUCTION

Currently, biomass represents approximately 10% of the global annual primary energy consumption in the world. Biomass can represent from 35 to 90% of the total energy supply in developing countries, but in industrialized countries only represents from 9 to 14% of total energy provision, although a great energetic potential derived from biomass sources is available.^{1,2} In the European Union, among renewable energy sources, the largest contribution (68%) comes from biomass. Nowadays, energy from biomass already provides approximately 4% of the total EU energy supply.³ Energy policy established by the European Union, and its adaptation in Spain and Andalusia (southern Spanish region), is aimed at promoting renewable energy use and conversion. Taking into account the structural reorientation of the energy system requires a repositioning in terms of a better exploitation of the local energy source; it is necessary to carry out quality analysis of typical raw materials of each region, since they could become the main energy source on the areas where they are generated, providing local employment and a boost to the rural economy.⁴ Specifically in Spain, a biomass market with particular characteristics that differs from the rest of Europe is constituted. Additionally, in this region there is a large generation of native solid biofuels such as those from olive industry in

Andalusia, which is very different from those derived from forestry activities.^{5,6}

The olive industry offers great potential for solid biofuel production because of the residues generated in olive groves and olive oil industries, being the 25% of total Spanish residual biomass produced by the olive sector.⁷ Likewise, olive stone production is over 450,000 tons per year, olive tree pruning is over 2,000,000 tons per year, and dry depleted olive pomace, known also as “orujillo”, is around 840,000 tons per year.⁸

Olive byproducts characterization is a substantial improvement in the value of these resources, allowing a rational and controlled use of its energy potential and avoiding problems in heat exchanging surfaces. Corrosion and slagging depends significantly on the concentration of chlorine (Cl) in the solid biofuel and the presence of elements such as sulfur (S), potassium (K), and other metals such as sodium (Na), phosphorus (P), calcium (Ca), magnesium (Mg), iron (Fe), or silicon (Si). Slagging and fouling reduce heat transfer of heat exchanging surfaces and cause corrosion and erosion problems, which reduce the lifetime of the equipment.⁹

Received: April 16, 2014

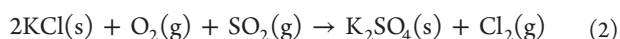
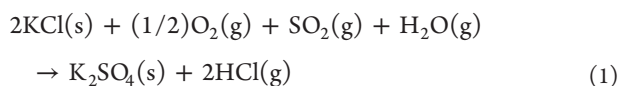
Revised: July 15, 2014

Published: August 13, 2014

Once a deposit including alkali metals has been formed, corrosion may be enhanced. In biomass, potassium is the dominant alkali element and chlorine has been found to facilitate alkali release from biofuel.¹⁰ In the combustion process, significant amounts of potassium and chlorine could be released into gas, such as HCl(g), KCl(g), (KCl)₂(g), K₂SO₄(g), KOH(g), and K(g), etc., and the rest may be retained in ash, forming potassium silicate, aluminosilicate, or sulfate. During the cooling process, the gaseous potassium may condense as KCl(s) or K₂SO₄(s). The enrichment of potassium, sulfur, and chlorine in ash is very harmful because it produces fouling, slagging, and high temperature corrosion in the furnace.¹¹

When the metal temperature exceeds the lowest melting point in the KCl/K₂SO₄/iron compounds systems, the sulfation of the KCl proceeds rapidly, generating the high partial pressure of Cl₂/HCl, and results in accelerated oxidation and corrosion of the metal tubes.¹²

The alkali sulfates, while far from inert, are much less corrosive than the alkali chlorides.¹³ Under oxidizing conditions, the sulfur (when is available) displaces the chlorine in a sulfation reaction, producing alkali sulfates and HCl in the presence of water vapor:¹⁴



The process of sulfation can also be depicted for sodium-based fuels, but potassium chloride is the most significant with biomass fuels. It is significant the formation of binary salt mixtures such as KCl-FeCl₂ and NaCl-FeCl₂, which have low temperature eutectics, in the range of 340–390 °C. Furthermore, the presence of these mixtures leads to corrosion.¹³

One of the results of the sulfation reaction is the release of gaseous Cl₂ within the deposit and local to the metal surface, and this can react with the low alloy steel to form FeCl₂. The FeCl₂ has significant vapor pressure under the relevant conditions and can diffuse through the corrosion product/deposit layer and react with the excess oxygen in the flue gases.¹⁵

In this way, sulfur, potassium, and chlorine determination will help to prevent and control corrosion on heat exchanging surfaces.

Solid biofuels quality parameters are being determined by official methods established by the European Standard Technology Committee. Nevertheless, their implementation in the bioenergetic industry is scarce because these methods are expensive, tedious, and time-consuming. Therefore, a faster, more reliable, and cheaper analytical technique is mandatory in order to detect high concentrations of these parameters and avoid subsequent damages in heat exchanging surfaces.

Near-infrared (NIR) spectroscopy, in combination with multivariate data analysis, is of interest to characterize biofuels (solids and liquids) because it is a fast and nondestructive method suitable for online measurements. Studies have also shown the high potential of NIR spectroscopy to predict not only moisture content,¹⁶ but also the calorific value, the ash content, and other quality parameters in samples such as stem and branch wood,¹⁷ switchgrass,¹⁸ corn stover,¹⁹ rice,²⁰ and tobacco.²¹

The NIR technique is widely used in the chemical, pharmaceutical, and food industry to process control and product quality.^{22,23} The interpretation of models based on overtone vibrations in NIR is not as straightforward as for the

fundamentals found in the infrared spectrum. On the basis of the hypothesis that NIR spectra reflect chemical and physical properties of biomass, the objective was to evaluate a feasibility study for implanting NIR spectroscopy as a method of routine for sulfur, chlorine, and potassium determination in solid biofuels as olive stones, olive tree pruning, and orujillo residues.

2. MATERIALS AND METHODS

Olive byproducts were selected from Andalusian provinces such as Sevilla, Málaga, and Granada and, mainly, from Jaén and Córdoba, where most of the Andalusian olive oil residues are generated. In addition, several samples were collected from other places such as Extremadura, Cataluña, Morocco, Tunisia, and Chile. A set of 250 olive byproducts (179 olive stone, 52 olive tree pruning, and 19 orujillo samples) were collected from 2010 to 2012 to build the NIR prediction model, and 53 byproducts (35 olive stone, 14 olive tree pruning and 4 orujillo samples) were collected in 2013 to validate the model. All collected samples were dried, ground to 0.25 mm, and analyzed in the CTAER laboratory to obtain sulfur and chlorine content.

A set of 80 samples (from 250 original collected samples from 2010 to 2012) were used to study NIR technology feasibility for potassium content determination in olive residues samples.

2.1. Standardized Analysis. Corrosive components have been determined by official methods established by the European Standard Technology Committee. In Spain, the adaptation of this methodology was established by the Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR). The standards and the measurement equipment used are shown in Table 1.

Table 1. Biomass Parameters Standards Followed and the Measurement Equipment Used

parameter	standard	measurement equipment
sulfur (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec S 630-100-700
chlorine (mg kg ⁻¹)	EN 15104	Titration Mettler Toledo G20
potassium (mg kg ⁻¹)	EN 15290	ICP OES VARIAN 715-ES

In order to determine sulfur content, a known mass of sample is burnt at high temperature in a tube furnace. Sulfur content is expressed as percentage on a dry weight basis.

The analysis of chlorine content was carried out with a digestion of the sample in a bomb calorimeter. Chlorine is retained in the washing water, which is analyzed by potentiometric titration with AgNO₃. Chlorine content is expressed as mg kg⁻¹ or percentage on a dry weight basis.

To determine potassium, acid digestion of the sample with nitric, hydrofluoric, and boric acids, in a microwave oven followed by ICP-OES analysis was performed. Results are expressed as mg kg⁻¹ on a dry weight basis.

2.2. NIR Spectroscopy Analysis. In this study, olive residues were dried at room temperature for 24 h and ground to pass a 0.25 mm sieve. NIR analysis of ground samples were carried out in reflectance mode and using a non-NIR absorbing glass Petri dish of 98 mm diameter. NIR spectral data were collected with an FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker Optics, Ettlingen, Germany) equipped with a gold integrating sphere and using a rotating module that allows to scan all the sample. The spectral data were collected within the range 12000–3800 cm⁻¹ (resolution 16 cm⁻¹, scanner velocity: 10 kHz, background: 64 scans, sample: 64 scans) at room temperature. In every case, two repetitions per sample were analyzed, and the mean spectrum of both repetitions was used for chemometric data treatment. Instrument control and initial data processing were performed using OPUS software (v. 6.5 Bruker Optics).

2.3. Chemometric Data Analysis and Validation. Spectrum quality was studied with the root mean squared (RMS) statistic. RMS enables calculation of the similarity between different spectra (repetitions) of a single sample, by eliminating those distant from the mean for a given method of analysis and a specific product, and

minimizing the influence of various sources of error, with a view to obtaining representative spectra.²⁴

Multivariate analysis techniques such as principal component analysis (PCA) and partial least-squares (PLS) regression can be employed to compute a new smaller set of variables, which are linear combinations of the spectral data and can be used in exploratory analysis of the data (PCA) or in the regression model (PLS). PLS calibration models were confirmed using *k*-fold cross-validation, to show the usefulness of spectroscopic analysis in the prediction of the biomass composition. In *k*-fold cross-validation, a number of samples (four for chlorine and sulfur models and one for potassium model) are left out from the calibration data set, and the model is calibrated on the remaining samples. Then, the values for the left-out samples are predicted, and the prediction residuals are computed. The process is repeated until each set of samples has been left out once; then all prediction residuals are combined to compute the root-mean-square error of cross validation (RMSECV).

Prior to PLS regression the spectral database was subjected to a number of pretreatments including multiplicative scatter correction (MSC), standard normal variant (SNV), first and second derivative steps. The derivative spectra were obtained using the Savitzky–Golay method with segment sizes of 5, 13, and 21 smoothing points with a polynomial of second order.^{25,26}

Correlation between actual and predicted values (R^2) was used to test the performance of calibrations. The practical utility of the validation models was assessed using the ratio of standard error of prediction to standard deviation of the reference data (RPD).

To develop, optimize, and validate the calibration model for quantitative analysis, three sets of samples are required, which are named: calibration set, for creating the near-infrared calibration models; calibration test set, for optimization and choice of the best calibration model; and the independent validation set for external validation of the proposed chosen model. The set of samples was divided into two different sets, calibration and calibration test sets by using sample selection algorithm from spectral data included in the OPUS 6.5 software (based on PCA), according to the ratio two-thirds and one-third for calibration and calibration test set, respectively. The validation set (for external validation) is an entirely independent third set of samples, which is not taken from the same (historical) population as those batches used to generate the calibration model.

The validation set of samples is used to generate the statistical parameter, the standard error of prediction (SEP), which is an indicator of the validity and predictive suitability of the calibration model. A SEP has also been generated for the calibration test set; however, this is used as an initial indicator of the predictive validity of the model. The SEP for the external validation set of samples is the pivotal statistical parameter for the model. Potassium model validation and SEP calculation have not been carried out owing to the low number of samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Population Structuring. A descriptive analysis of the data set has been carried out in order to establish the data set variability for each parameter. As can be seen in Table 2, calibration, calibration test, and validation set of chlorine, sulfur, and potassium (only calibration) content present a high variability and difference between maximum and minimum values in the data set of samples. Table 2 shows descriptive statistics of the three sets, confirming they are similar among them. Similar descriptive statistics in all sets indicate a good proceeding in the sets establishment.

In Figure 1, histograms of each set are shown. It can be observed that two different distributions can be observed, especially for chlorine and potassium content, with most samples concentrated in low values for those constituents. High values in all the parameters analyzed are due to some orujillo samples.

3.2. Development and Evaluation of Chlorine and Sulfur Quantitative NIR Models. Initially, NIR spectra of each kind of samples were evaluated. Thus, mean spectra correspond-

Table 2. Descriptive Statistics of the Calibration, Calibration Test, and Validation Set of Samples^a

	sulfur (%)	chlorine (mg kg ⁻¹)	potassium (mg kg ⁻¹)
Calibration			
<i>N</i>	158	158	80
mean	0.04	521	4643
SD	0.04	776	7046
max	0.15	3810	26762
min	0.01	61	111
Calibration Test			
<i>N</i>	75	75	
mean	0.04	473	
SD	0.04	685	
max	0.14	2925	
min	0.01	56	
Validation Test			
<i>N</i>	53	53	
mean	0.07	606	
SD	0.05	870	
max	0.18	3521	
min	0.01	151	

^a*N*: Number of samples; SD: standard deviation; max: maximum value; min: minimum value.

ing to samples of olive stone, orujillo, and olive tree pruning are shown in Figure 2. As can be seen, the most significant spectral region corresponds to the range between 9000 to 4000 cm⁻¹, where characteristic absorption bands can be seen in the spectra at 6800 and 5300 cm⁻¹, at 5800 and 4300 cm⁻¹, or at 4770 cm⁻¹ corresponding to O–H, C–H, and C–O bonds, respectively. Olive stone and olive tree pruning spectra are similar, while significant differences are found in spectral region corresponding to the fat content (5800 and 4300 cm⁻¹). Orujillo mean spectrum is more different with respect to olive stone and olive tree pruning spectra owing to its black color, which causes a higher absorption at the NIR region as can be observed in Figure 2.

To continue, the cutoff limit, calculated after analyzing 20 samples by duplicate, was established in 4000 for spectra from ground olive residue samples. Once the repeatability was evaluated with the root mean square (RMS) statistic, samples with low repeatability (RMS higher than the cut off limit) were deleted from the set before averaging, so 12 samples were removed from the set of samples. After averaging the spectra, the sample set was composed by 238 spectra. An exploratory analysis of each spectra set of samples was carried out by using PCA, in order to evaluate the internal structure of the spectra and detect spectra from samples so far from the center of the spectral population or spectral outliers. Score plot of the first three principle components of PCA with first derivative and SNV treatment can be observed in Figure 3. In PC1 versus PC2 plot, olive stone samples are differentiated from the rest, but one sample (provided by Tunisian two-phase olive mill) is near the orujillo samples. Olive tree pruning and orujillo samples are mixed and next to the olive stone samples. In PC1 versus PC3, the three groups are more separated. Olive stone samples are very concentrated, and the other groups are more dispersed. Finally, in Figure 3, PC2 versus PC3 can be observed, where orujillo and olive stone samples are mixed and olive tree pruning are next to them. This study guarantees that the development of global NIR prediction models for the three olive byproducts, although with a

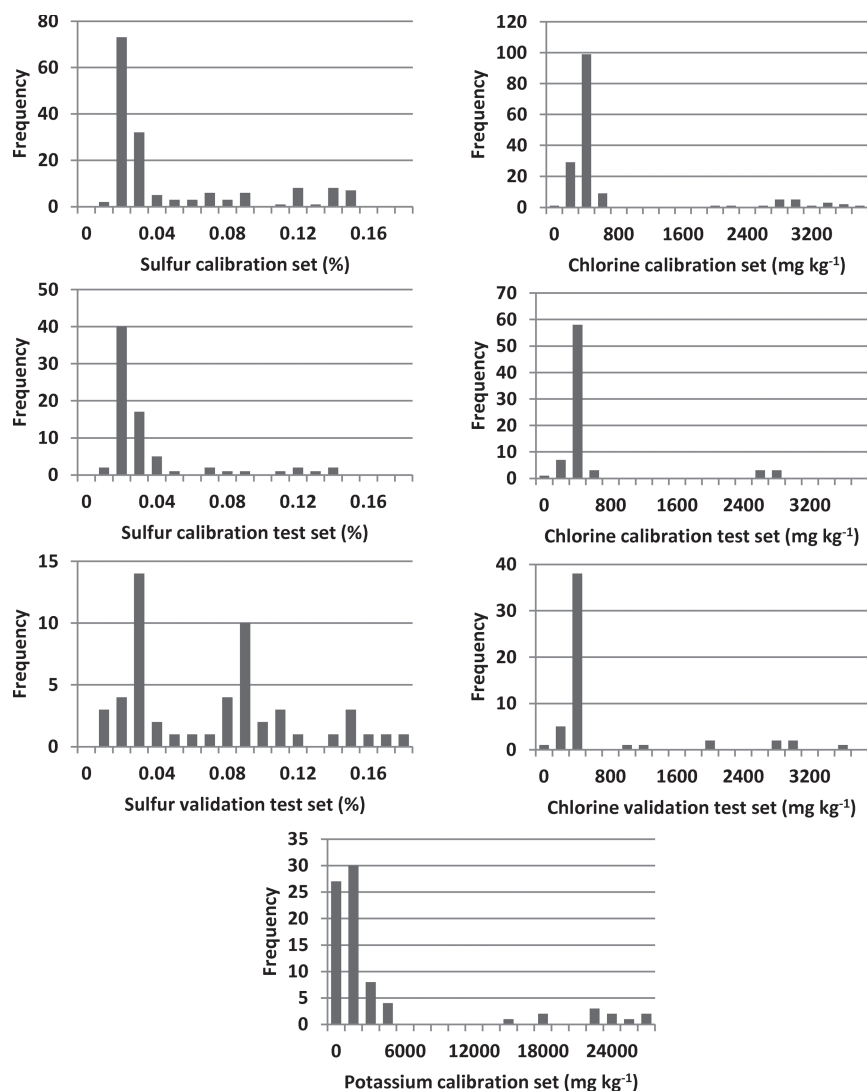


Figure 1. Variability histograms for each sample set.

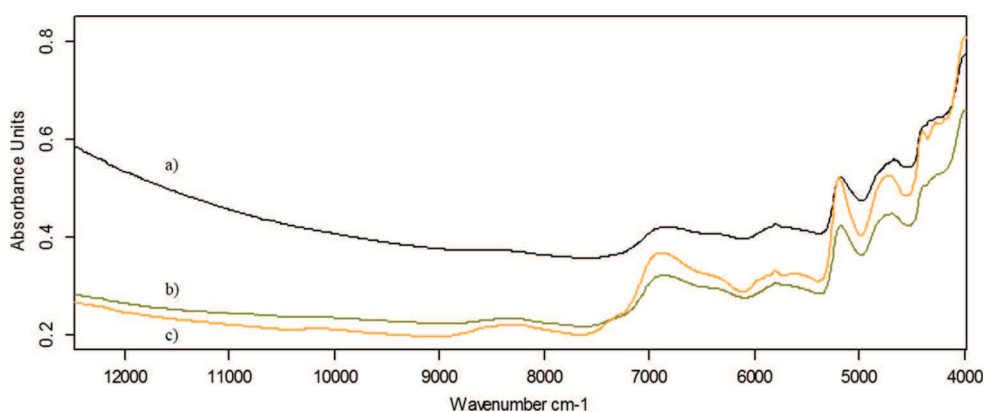


Figure 2. Ground sample spectra of different olive solid byproducts from the olive industry.

high number of samples, could be achieved by prediction models for each product individually.

In this case, after PCA, five spectra were removed. Consequently, the final data set of samples was composed by 233 spectra. After using sample selection algorithm from spectral data included in the OPUS 6.5 software (based on PCA), a calibration test set of 75 spectra was selected from the spectra set

of samples, and the remaining 158 samples composed the calibration set and for NIR prediction model development.

Multivariate NIR models for predicting parameters related to corrosion such as chlorine and sulfur content in ground samples were achieved using various mathematical spectral pretreatments with different segment sizes of 5, 13, and 21 smoothing points. Chemometric models were generated and evaluated using

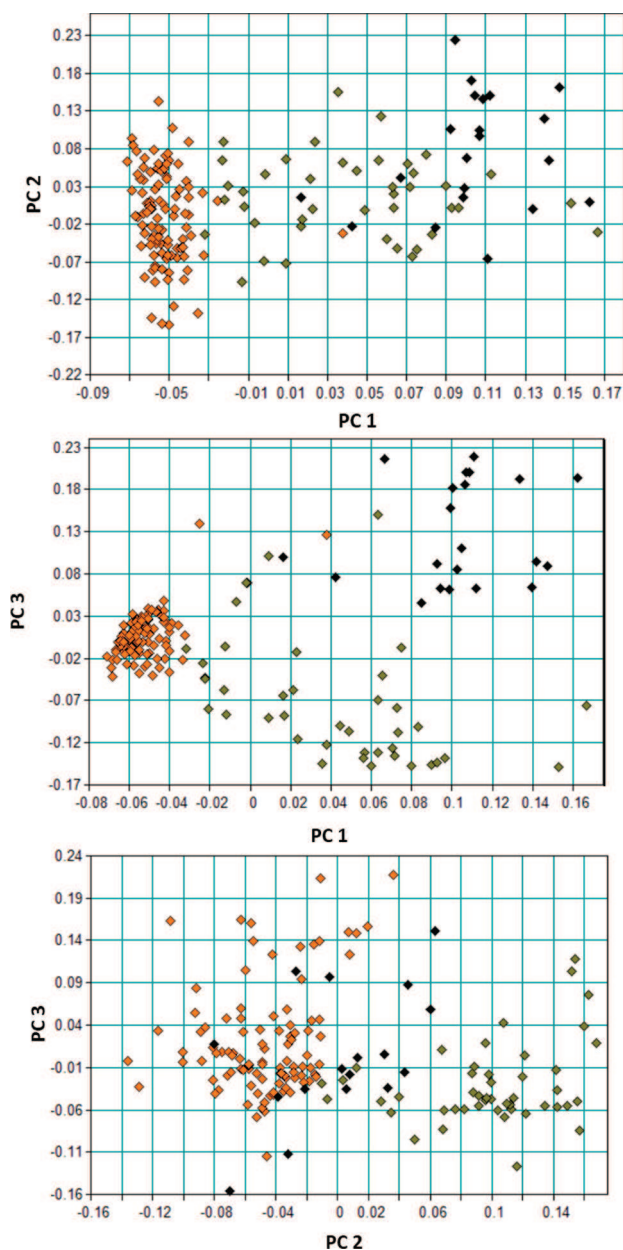


Figure 3. Score plot of the first three principle components of first derivative-SNV-treated PCA.

different spectral regions between 11000 and 4000 cm^{-1} , in order to identify the optimal region for each specific parameter. The best NIR prediction model for each parameter can be observed in Figure 4. This figure shows the correlation between predicted and measured chlorine and sulfur content with a good accuracy. On the basis of the results, good statistics in terms of SEC, SECV, and cross validation R^2 (58.2 mg kg^{-1} , 85.5 mg kg^{-1} , and 0.988 for chlorine and 0.003%, 0.004%, 0.989 for sulfur respectively) have been obtained for the parameters assayed as can be seen in Table 3, which indicate an excellent performance of these models. RPD values obtained, 6.3 for chlorine and 5.9 for sulfur models, are higher than 3, so the NIR prediction models developed could be used for routine analysis according with Williams recommendations.²⁷

PLS regression coefficients for NIR prediction model of chlorine and sulfur content are depicted in Figures 5 and 6, respectively. Sulfur and chlorine in biomass are found in

inorganic and organic compounds. Inorganic compounds such as pyrite and chlorine salts do not present features in the NIR region. On the contrary, the presence of functional groups with organic sulfur, such as S–H, that absorb in NIR region can be detected, but are not representative of the whole sulfur content. Chlorine and sulfur content can be predicted by NIR due to the “organic” environment in the chemical structure, or the influence of mineral concentration on the state or abundance of some organic molecules that influence the spectrum.²⁸ As can be seen in Figure 5, a big contribution to the chlorine model is found at regions 7500–7100 cm^{-1} , 5700 cm^{-1} , and 5000–4500 cm^{-1} . These regions are relating to O–H bonds and N–H bonds. In Figure 6, higher contribution to the sulfur model is found in regions 5200–5000 cm^{-1} and 4500–4200 cm^{-1} . This regions relate to CH_3 , CH_2 , and $\text{C}=\text{O}$ groups. Consequently, chlorine and sulfur content models have been indirectly developed based on biomass organic structure.

Little scientific literature to predict chlorine or sulfur content with NIR technology has been found. Prediction of elements such as sulfur with NIR spectroscopy is difficult and uncommon. In this sense, some authors have proved to apply the methodology with poor results. On the one hand, Andres and Bona worked on NIR prediction models for combustion properties of coal.²⁹ Some models were generated such as carbon or hydrogen contents but sulfur content, with very narrow ranges in samples, was very difficult to calibrate. Lewin et al. generated a model for sulfur content in rice samples with good results.²⁰ Error of prediction (SEP: 0.023%) is higher than error obtained in this research (SEP: 0.006%), but the range of sulfur content validation test in rice samples is higher (from 0.09 to 0.29%) with respect to current research (from 0.01 to 0.18%). On the other hand, Duan et al.²¹ developed chlorine content NIR prediction models in tobacco samples with excellent results. R^2 (>0.9) and SEP value (61.5 mg kg^{-1}) in tobacco samples were very similar to the results achieved in this work.

3.3. External Validation of the Quantitative NIR Models. The quantitative NIR models were applied to an external samples set ($N = 53$) collected in 2013, so this set is entirely independent, as it was not chosen from the same (historical) population as those batches used to generate the calibration model (calibration and calibration test sets). Results for the prediction expressed as standard error of prediction (SEP_{VT}) are shown in Table 3. As expected, validation test SEP values (129.0 mg kg^{-1} for chlorine and 0.008% for sulfur model) are higher than calibration test SEP ones (108.0 mg kg^{-1} and 0.006% respectively), but they do not exceed 20%. The good results obtained in the prediction of a season different set of samples indicate that the quantitative NIR prediction models are robust and could be implemented in routine analysis.

3.4. Feasibility Study of Potassium Content NIR Model. Once the repeatability was evaluated with the RMS statistic, and averaging the spectra, the sample set was composed by 80 spectra from ground samples.

After evaluation of the internal structure using principal component analysis, any spectra was removed from the sample set.

The set of samples was not divided in calibration and calibration test sets due to the low number of samples, and for this reason, the objective of this study is only to evaluate the viability of potassium prediction with this technology.

Mathematic spectral pretreatments have been developed and evaluated in the same way as sulfur and chlorine models.

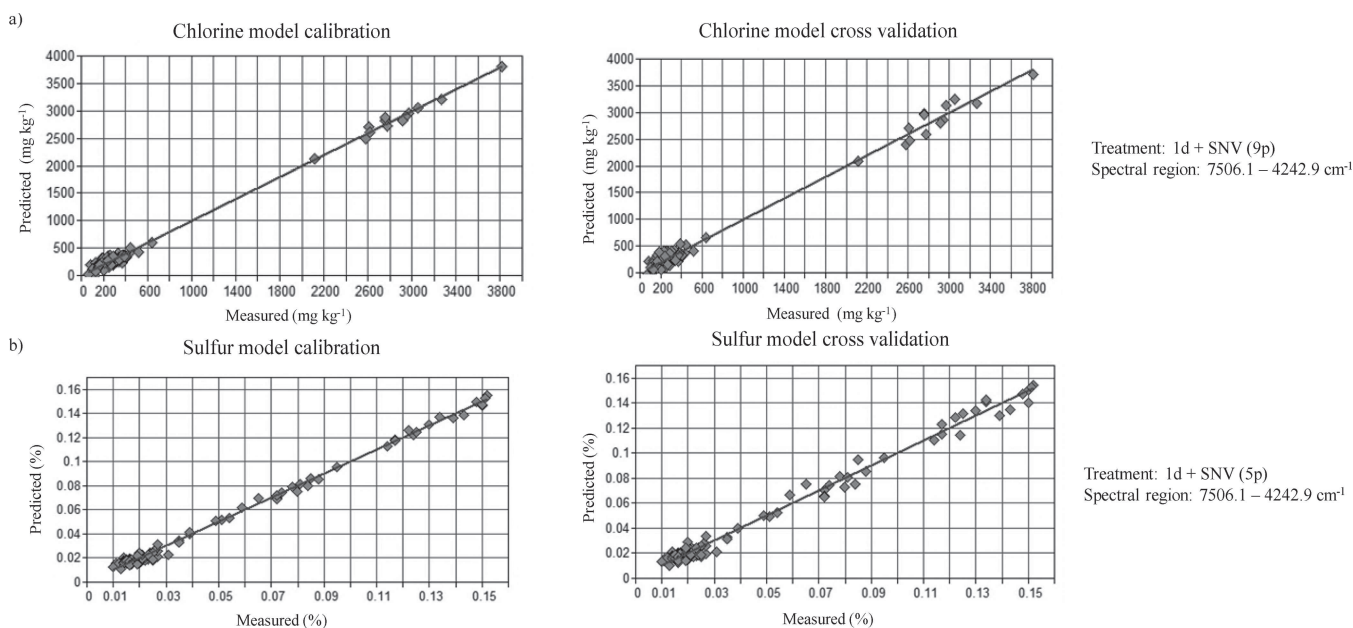


Figure 4. PLS regression model and cross validation predicting chlorine content (a) and sulfur content (b).

Table 3. Calibration Statistics for NIR Spectroscopy Prediction Models of Chlorine and Sulfur Content^a

	N	PCs	SEC	SECV	R ² _{CV}	SEP _{CT}	RPD _{CT}	R ² _{VT}	SEP _{VT}
chlorine (mg kg ⁻¹)	158	15	58.2	85.5	0.988	108.0	6.3	0.965	129.0
sulfur (%)	158	12	0.003	0.004	0.989	0.006	5.9	0.940	0.008

^aN: number of samples; PCs: principal components; SEC: standard error of calibration; SECV: standard error of cross-validation; R²_{CV}: coefficient of determination of cross-validation; SEP_{CT}: standard error of prediction in internal validation; RPD: ratio of performance to deviation; R²_{VT}: coefficient of determination of validation test; SEP_{VT}: standard error of prediction in external validation.

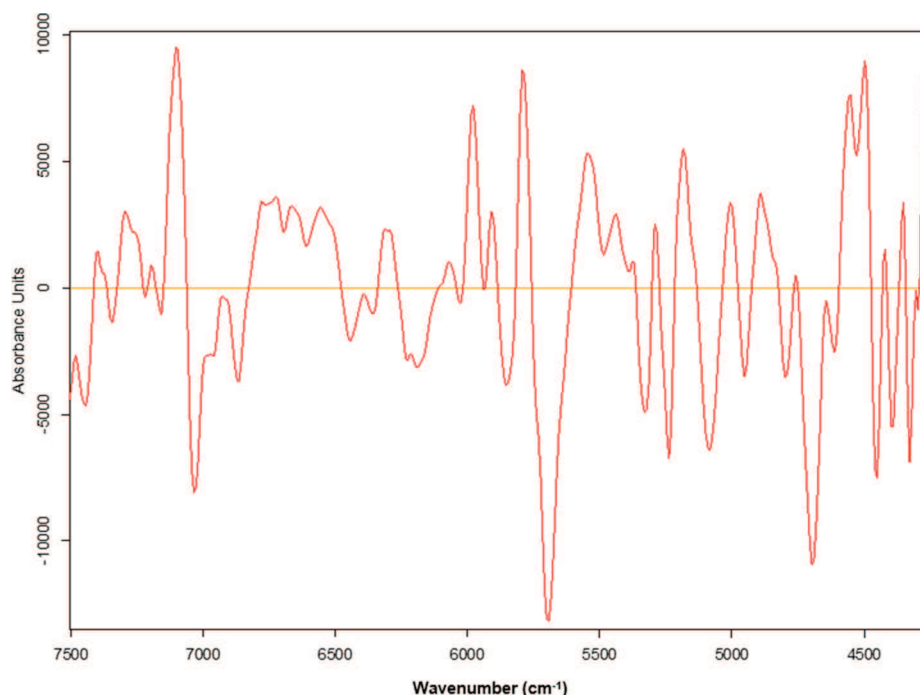


Figure 5. PLS regression coefficients of NIR spectroscopy prediction model of chlorine content.

The best NIR prediction model for potassium is shown in Figure 7. R² obtained is 0.981 in calibration and 0.966 in cross validation. Calibration models with a value for R² above 0.91 are considered to be excellent.²⁷ Furthermore, RPD obtained in

cross validation is 5.41, which indicates a very good predictive capacity. By contrast, two groups are distinguished in the prediction model. All orujillo residues have more than 15000 mg kg⁻¹ of potassium content, while olive stone and olive tree

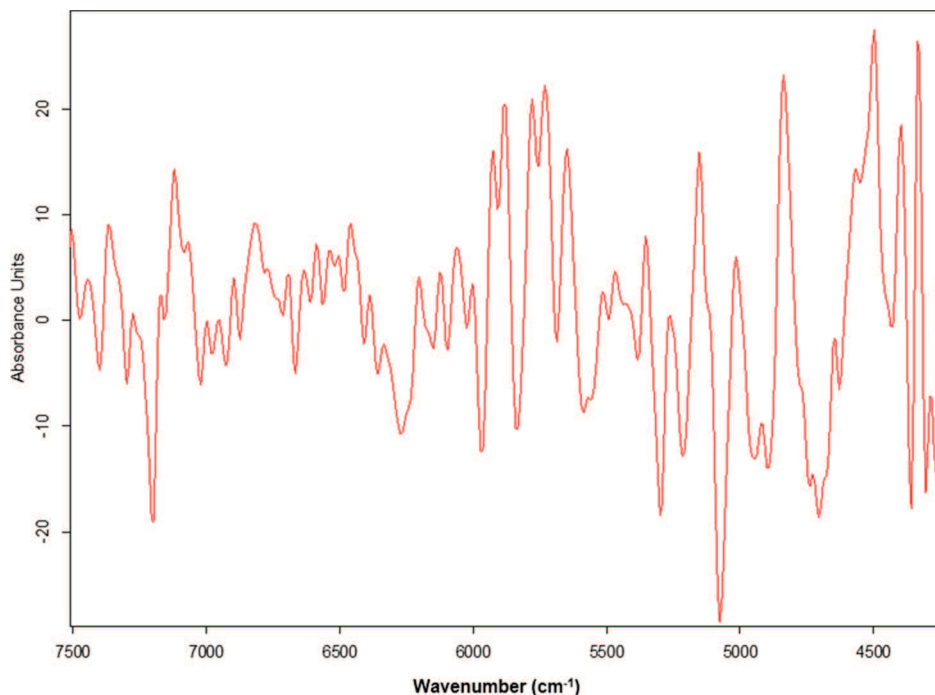


Figure 6. PLS regression coefficients of NIR spectroscopy prediction model of sulfur content.

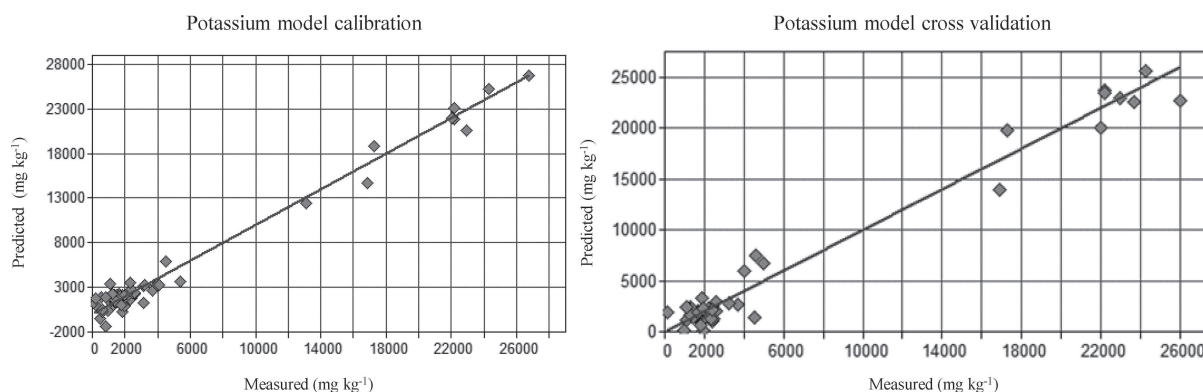


Figure 7. PLS regression model predicting potassium content and cross validation.

pruning samples have less than 6000 mg kg^{-1} of this element. SEC and SEP of cross validation values are 931 and 1200 mg kg^{-1} respectively.

Results of this study affirm the possibility of developing a NIR prediction model for potassium parameter, but it is necessary a higher number of samples. In addition, in this case, two prediction models should be performed, a first one for orujillo and a second model for olive stone and olive tree pruning in combination.

Previous studies have shown that it is possible to determine inorganic compounds using NIR spectroscopy.³⁰ Simple inorganic constituents will not absorb in the infrared region; however, inorganic complexes can.

Research detecting available potassium based on infrared spectroscopy is scarce, and results found were not satisfactory. Krischenko et al.³¹ obtained R^2 of 0.84 for potassium detection in soils. He et al.³² used NIR reflectance spectroscopy to analyze soil potassium, reporting correlation coefficients of 0.68 , although some peaks indicated the presence of potassium at 4388 , 4510 , and 5247 nm , these wavelengths matching the NIR spectroscopy model developed in the current work. Other

studies have proven that potassium NIR prediction in plants is indirectly possible due to the organic structure around the element.³³

4. CONCLUSIONS

Corrosive components like chlorine, sulfur, and potassium present in olive byproducts can be modeled by the NIR analyzing method with high accuracy. In addition to this, external validations of the chlorine and sulfur models have been carried out with good results allowing the use of the models generated for routine analysis and commercial uses.

A better coverage of constituents values in future works aims at improving these models, since a better coverage of the range including a higher number of samples with high values of chlorine and potassium must be attempted in future works to get a calibration more representative. Moreover, according to the PCA, the possibility of performing NIR models for each byproduct could improve the accuracy of the predictions.

Potassium initial model has been well-developed, and with a higher number of samples, a routine analysis model could be performed.

To sum up, NIR spectroscopy offers great potential in process analytical technology to predict biofuels corrosion parameters in few seconds to ensure the quality of the final product to the consumer.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: joseantonio.perez@ctaer.com.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by the Innovation and Science Division of the Andalusian Regional Government (Research Projects Code AGR6813).

ABBREVIATIONS

Ca, calcium; Cl, chlorine; EN, European norm; Fe, iron; FT-NIR, Fourier transform near infrared; ICP, inductively coupled plasma; K, potassium; Mg, magnesium; MSC, multiplicative scatter correction; N , number of samples; Na, sodium; NIR, near-infrared; OES, optical emission spectrometer; P, phosphorus; PCs, principal components; PCA, principal component analysis; PLS, partial least squares; R^2 , coefficient of determination; R^2_{CV} , coefficient of determination of cross-validation; R^2_{VT} , coefficient of determination of validation test; RMS, root mean square; RMSECV, root mean square error of cross-validation; RPD, ratio of performance to deviation; RPD_{CT} , ratio of performance to deviation in internal validation; S, sulfur; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross-validation; SEP, standard error of prediction; SEP_{CT} , standard error of prediction in internal validation; SEP_{VT} , standard error of prediction in external validation; Si, silicon; SNV, standard normal variant

REFERENCES

- (1) 2013 *Survey of Energy Resources*; World Energy Council: London, 2013.
- (2) *Biomass for Heat and Power. Opportunity and Economics*; European Climate Foundation: Brussels, Belgium, 2010.
- (3) *European Bioenergy Outlook*; AEBIOM: Brussels, Belgium, 2013.
- (4) McIlveen-Wright, D. R.; Huang, Y.; Rezvani, S.; Wang, Y. *Fuel* **2007**, *86*, 2032–2042.
- (5) Mata-Sánchez, J.; Pérez-Jiménez, J. A.; Díaz-Villanueva, M. J.; Serrano, A.; Núñez-Sánchez, N.; López-Giménez, F. J. *Fuel* **2013**, *113*, 750–756.
- (6) Mata-Sánchez, J.; Pérez-Jiménez, J. A.; Díaz-Villanueva, M. J.; Serrano, A.; Núñez-Sánchez, N.; López-Giménez, F. J. *Renewable Energy* **2014**, *66*, 251–256.
- (7) Garcia-Maraver, A.; Zamorano, M.; Ramos-Ridao, A.; Diaz, L. F. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 745–751.
- (8) *La biomasa en Andalucía*; Agencia Andaluza de la Energía (AAE): Sevilla, Spain, 2013.
- (9) Demirbas, A. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, *31*, 171–192.
- (10) Davidsson, K. O.; Amand, L. E.; Leckner, B.; Kovacevik, B.; Svane, M.; Hagstrom, M.; Pettersson, J. B. C.; Pettersson, J.; Asteman, H.; Svensson, J. E.; Johansson, L. G. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 71–81.
- (11) Wei, X. L.; Schnell, U.; Hein, K. R. G. *Fuel* **2005**, *84*, 841–848.
- (12) Nielsen, H. P.; Frandsen, F. J.; Dam-Johansen, K. *Energy Fuels* **1999**, *13*, 1114–1121.
- (13) Tillman, D. A.; Duong, D.; Miller, B. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3379–3391.
- (14) Berlanga-Labari, C.; Fernández-Carrasquilla, J. *Rev. Metalurgia* **2006**, *42*, 299–317.

- (15) Van Loo, S.; Koppejan, J. *The Handbook Biomass Combust. Co-firing*; Earthscan: London, 2008.
- (16) Lestander, T. A.; Geladi, P. *Analyst* **2003**, *128*, 389–396.
- (17) Gillon, D.; Hernando, C.; Valette, J. C.; Joffre, R. *Can. J. For. Res.* **1997**, *27*, 760–765.
- (18) Park, J. I.; Liu, L.; Philip, Y. X.; Jeong, M. K.; Jeong, Y. S. *Expert Syst. Appl.* **2012**, *39*, 1555–1564.
- (19) Liu, L.; Ye, X. P.; Womac, A. R.; Sokhansanj, S. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 820–829.
- (20) Lewin, L. L.; Ciavarella, S.; and Batten, G. D. System maintenance of the NIR tissue test for manage rice, other rice research projects and grower tissue samples. Final report to the RIRDC on Project DAN22A, June 2005, p 25.
- (21) Duan, J.; Huang, Y.; Li, Z.; Zheng, B.; Li, Q.; Xiong, Y.; Wu, L.; Min, S. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *40*, 21–26.
- (22) Muller, A.; Steinhart, H. *Food Chem.* **2007**, *102*, 436–444.
- (23) Nicolai, B. M.; et al. *Postharvest Biol. Technol.* **2007**, *46*, 99–118.
- (24) Salguero-Chaparro, L.; Gaitán-Jurado, A. J.; Ortiz-Somovilla, V.; Peña-Rodríguez, F. *Food Control* **2013**, *30*, 504–509.
- (25) Alciaturi, C. E.; Escobar, M. E.; De La Cruz, C. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *376*, 169–181.
- (26) Vaiphasa, C. *ISPRS J. Photogrammet. Remote Sensing* **2006**, *60*, 91–99.
- (27) Williams, P. C. Implementation of near-infrared technology. Williams, P. C., Norris, K., Eds.; In *Near Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries*, 2nd ed.; American Association of Cereal Chemists: Minnesota, USA, 2001.
- (28) Clark, D. H.; Mayland, H. F.; Lamb, R. C. *Agron. J.* **1987**, *79*, 485–490.
- (29) Andrés, J. M.; Bona, M. T. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *535*, 123–132.
- (30) Chen, J. Y.; Matsunaga, R.; Ishikawa, K.; Zhang, H. *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 1399–1406.
- (31) Krischenko, V. P.; Samokhvalov, S. G.; Formiga, L. G.; Novikova, G. A.; Samokhvalov, S. G. Use of infrared spectroscopy for the determination of some properties in soil. In *Making Light Work: Advances in Near Infrared Spectroscopy*, 4th International Conference of Near Infrared Spectroscopy, Aberdeen, Scotland, Murray, L., Cowe, L. A., Eds.; VCH: Weinheim, Germany, 1991.
- (32) He, Y.; Huang, M.; García, A.; Hernández, A.; Song, H. *Comput. Electron. Agric.* **2007**, *58*, 144–153.
- (33) Ciavarella, S.; Blakeney, A. B.; Batten, G. D. *J. Near Infrared Spectros.* **1998**, *6*, A67–A70.

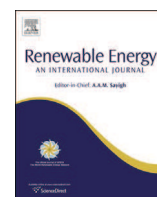
ARTÍCULO V

**New techniques developed to quantify the
impurities of olive stone as solid biofuel**



Contents lists available at ScienceDirect

Renewable Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/renene

New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid biofuel



Jesús Mata Sánchez^a, Jose Antonio Pérez Jiménez^{a,*}, Manuel Jesús Díaz Villanueva^a, Antonio Serrano^b, Nieves Núñez^b, Jesús López Giménez^c

^a Department of Biomass, CTAER Foundation, Scientific and Technology Park, GEOLIT, Jaén, Spain

^b NIRSoluciones, S.L., Rabanales 21 Science and Technology Park, Córdoba, Spain

^c Department of Rural Engineering, School of Agricultural and Forestry Engineering, Campus de Excelencia Internacional agroalimentario ceiA3, University of Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 August 2014

Accepted 21 January 2015

Available online

Keywords:

Olive residues

Olive stone

Olive pulp

Fines

Cleaning

Near infrared spectroscopy

ABSTRACT

Solid biofuels lead towards the replacement of fossil fuels. The olive industry offers potential for biomass production because of the waste generated in olive groves and olive oil industries. Fines and pulp are two substantial components of the olive stone with negative characteristics for combustion processes. Therefore, the main objective of this study is to develop an analytical method to separate olive pulp contained in an olive stone sample and to quantify it at laboratory scale. Thus, fines and pulp have been characterized. Knowing their physicochemical properties, a new separation methodology has been tested to quantify these fractions. Then, a feasibility study of Near-infrared (NIR) spectroscopy in combination with multivariate data analysis has been implemented to check if olive pulp content fraction could be controlled by using this fast technique. On the one hand, the new methodology based on differences in density of the impurities has achieved excellent results. On the other hand, the feasibility study of NIR spectroscopy applied to this analysis has been performed with good results. R^2 of 0.867 for olive stone fraction and 0.908 for olive pulp fraction respectively show the possibility of using this technique as routine analysis.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Bioenergy is the word used for energy associated to biomass, and biofuel is the bioenergy carrier, transporting solar energy stored as chemical [1]. Currently, biomass represents about 14% of the world's final energy consumption [2] and about 4% of the European Union total primary energy [3]. Biofuels for heat and power generation are steadily expanding in Europe, mainly in Austria, Germany, the United Kingdom, Denmark, Finland and Sweden, where residential/domestic heating and bioelectricity are mostly produced from wood residues in heating devices and cogeneration plants respectively. In Mediterranean areas of European Southwest, agricultural and industrial activities are very important and a great amount of waste biomass is produced. A biomass market, with particular characteristics that differ from the rest of Europe, is starting specifically in Spain. Likewise, in this country, there is a

large production of native solid biofuels, such as those from the olive industry in Andalusia (south of Spain), which are very different from that derived from forestry activities [4].

Within this context, olive industry presents a high potential for solid biofuel production because of the residues generated from olive groves and those by olive oil industries [5]. Olive groves represent over 1,400,000 ha of the cultivated land in Andalusia and the olive oil production is over 800,000 tons per year [6]. Moreover, olive stone (also called olive pit and olive kernel) is one of the most important residues of this sector, being generated above 450,000 tons per year [7]. The vast majority of the produced olive stones are used as solid biofuel to thermal power generation for heating sector due to its high heating value, low moisture, uniform size and high density [8].

The olive oil is a product of particular importance within the Mediterranean and Spanish agricultural food system, and more specifically in Andalusia, owing to be the world's main production area [9]. Olive oil processing, in general, consists of three operational steps: olive crushing, milling and oil separation; where oil is extracted/separated from the remaining wastes. Currently, there

* Corresponding author.

E-mail address: joseantonio.perez@ctaer.com (J.A. Pérez Jiménez).

are three commercial olive oil extraction systems available on the market (traditional, three-phase and two-phase centrifuge), differing in two main aspects; in the physical force used to recover oil (press or centrifuge) and; in the amount of water (if) added to the paste during oil extraction. This, however, has an important impact on the quantity and quality of products and residues obtained, producing, in addition to oil, one or two streams of wastes [10]. The vast majority of the olive mills in Andalusia use an extraction system of two-phase centrifuge [11]. Quality and quantity of olive stone obtained in this process depends of type of extraction. The pit content varies from 30% in pressing plants to 12% in the two-phase continuous systems with a moisture content over 20% [12]. Normally, the moisture is then reduced to values of between 6 and 12% using natural or artificial drying methods [13]. Nowadays, drying methods are usually carried out by distribution companies to improve olive stone properties as biofuel before consumption. Olive stone is dried and cleaned (pulp and olive stones fines are removed from the biofuel) to obtain the greatest energy efficiency in combustion processes [14].

The olive stone residues aim at being consolidated in biofuel markets and being commercialized through storage and distribution companies thus guaranteeing biomass characteristics and quality parameters [15]. The olive stone physicochemical properties must therefore be studied in order to achieve an optimum efficiency in the combustion within different heating appliances. Focusing on the current situation of the biomass thermal process sector, specifically the domestic heating field, most of the biomass heating appliances used in Andalusia are devised based on Central Europe countries knowledge. As result, design, construction and operation of these devices are based on combustion of European biomass (mainly pine wood pellet), whose properties are different from some Mediterranean solid biofuels, for instance olive stone, leading to lower energy efficiency in heating appliances.

The olive stone residues usually include olive pulp, which is olive skin crushed into fragments and holding an average of 25% of water and a quantity of oil making it susceptible to rapid decomposition [16]. This oil presents a higher heating value but it causes troubles in combustion processes within domestic heating appliances, due to its chemical composition and low weight, resulting in uncontrolled combustions and emissions. In addition, residues and slags are generated by the pulp combustion, which has a high content in ash, nitrogen and sulfur [14]. Other problems with the olive stone residues is the size distribution of the particles. Fines particles are very important because they produce emissions and an uncontrolled combustion [17]. Research has demonstrated that the concentration of impurities and crucial ash-forming elements, increase, in most cases proportionally with decreasing fuel particle size [18]. Consequently, most of these smaller elements should be effectively removed from the fuel particles [1].

In the biomass market, an important amount of olive stone not cleaned or dried properly are being commercialized and used, with the consequent adverse impact on combustion processes [14].

According to the new Spanish standard UNE 164003:2014 about the olive stone as solid biofuel [19], elaborated by the Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR) with data obtained of BIOMASUD project [20] and scientific literature [8,14]; fines content are quantified with the official standard of size distribution EN 15149-1:2011 [21] for solid biofuels but there is not official method for solid biofuels to separate and quantify olive pulp contained in an olive stone sample and it must be carried out with EN ISO 658:2002, which is an official method for oilseeds. In this sense, laboratory analytical methods are often expensive and time-consuming; therefore, Near-infrared (NIR) spectroscopy is of interest to characterize biofuels (solids and liquids) because it is a fast and a nondestructive method suitable for online measurements.

Studies have also shown the high potential of NIR spectroscopy to predict other solid biofuels parameters such as cellulose, hemicellulose and lignin [22–24], or parameters such as moisture, ash content, calorific value, chlorine and sulfur in olive stone residues [25,26].

The main objective of this study is to develop an analytical method to separate olive pulp contained in an olive stone sample and to quantify it at laboratory scale. For this reason, the fines and pulp of olive stone have been characterized, and based on their physicochemical properties, it has been defined a separation methodology to quantify these fractions. Afterwards, a feasibility study of NIR technology, in combination with multivariate data analysis has been implemented to check if the olive pulp content could be controlled by using this technique.

2. Materials and methods

2.1. Raw material

A sampling plan was designed to collect olive stone residues of different varieties of olives (*Picual*, *Hojiblanca* and *Picuda*), from different Andalusian industries including olive oil factories and distribution companies. Eighty-two untreated olive stone samples have been analyzed with different amounts of pulp and fines particles.

To check the methodology developed, olive pulp has been collected from olive stone distribution companies, after sieving and blowing industrial processes. Moreover, olive stone fines (<1 mm) have been obtained with an industrial sieving machine of one olive stone distribution company.

2.2. Determination of quality parameters and equipment

The olive stone fines and pulp parameters have been determined by official methods established by the European Standard Technology Committee [27]. In Spain, the adaptation of this methodology was established by AENOR. The standards and the measurement equipment used are shown in Table 1.

The content of oxygen has been calculated from the difference between 100 and the sum of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, chlorine and ash content [28]. The low heating value (LHV) has been calculated based on ultimate analysis and HHV experimental values [29].

Table 1
Biomass quality parameters standards followed and measurement equipment used.

Parameter	Standard	Measurement equipment
Moisture (%)	EN 14774-1	Drying oven memmert UFE 700
Ash (%)	EN 14775	Muffle furnace NABERTHERM LVT 15/11
Volatile matter (%)	EN 15148	Muffle furnace NABERTHERM LVT 15/11
Gross calorific value (MJ/kg)	EN 14918	Calorimeter Parr 6300
Net calorific value (MJ/kg)	EN 14918	Calorimeter Parr 6300
Total carbon (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400
Total hydrogen (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400
Total nitrogen (%)	EN 15104	Analyzer LECO TruSpec CHN 620-100-400
Total sulfur (%)	EN 15289	Analyzer LECO TruSpec S 630-100-700
Total chlorine (mg/kg)	EN 15289	Titration Mettler Toledo G20
Bulk density (kg/m ³)	EN 15103	Standardized container
Major elements (mg/kg)	EN 15290	ICP OES VARIAN 715-ES
Oil content (%)	UNE 55030	Soxhlet extraction

2.3. Olive pulp and olive stone fines separation

Some olive stone samples have been analyzed by the official standard for impurities content in oilseeds [30].

Furthermore, the new methodology developed has been applied with all samples collected. To carry out the new methodology, around 100 g of untreated olive stone are dried at 105 °C for several hours. Thereupon, the sample is sieved and the fines are collected and quantified (Fraction 1). The rest of the sample is introduced in a crystal container, where a water stream is applied. Difference of density and stirring continuously with a glass rod generate the separation of the olive pulp, which rises at the top of the container. The separated pulp (Fraction 2) and the clean olive stone (Fraction 3) are collected and dried at 105 °C for 24 h. Results are expressed as percentage on a dry weight basis. A diagram of the technique is described in Fig. 1. An example of the final result is shown in Fig. 2.

Data obtained from the official and the new methodology applied have been compared with statistical standard deviation.

2.4. NIR analysis and chemometrics data analysis

The NIR analyses of the samples were carried out in reflectance mode and using a non-NIR absorbing glass Petri dish of 98 mm diameter with an FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker Optics, Ettlingen, Germany). The spectral data were collected within the range 12,000–3800 cm^{-1} at room temperature. In all cases, the mean spectrum of two subsamples was used for chemometric data treatment. The instrument control and the initial data processing were performed using OPUS software (v. 6.5 Bruker Optics).

The NIR calibration models were developed using multivariate analysis techniques such as principal component analysis (PCA) and partial least squares (PLS) regression and confirmed using k-fold cross-validation.

Prior to PLS regression, the spectral database was subjected to a number of pretreatments including multiplicative scatter correction (MSC), standard normal variant (SNV), first and second derivative steps. The derivative spectra were obtained using the Savitzky–Golay method with segment sizes [31,32].

In k-fold cross-validation, a number of samples (one sample in the case) are left out from the calibration data set and the model is calibrated on the remaining samples. Then, the values for the left-out samples are predicted and the prediction residuals are computed. The process is repeated until each set of samples has been left out once; then all prediction residuals are combined to compute the root mean square error of cross validation (RMSECV).

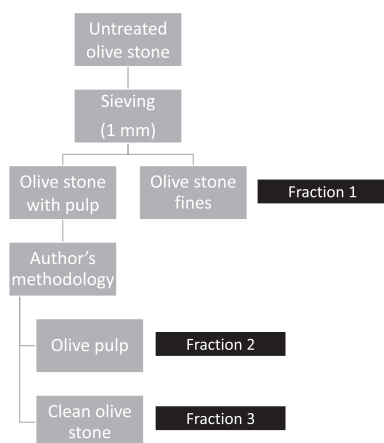


Fig. 1. Author's methodology diagram to quantify olive stone impurities.

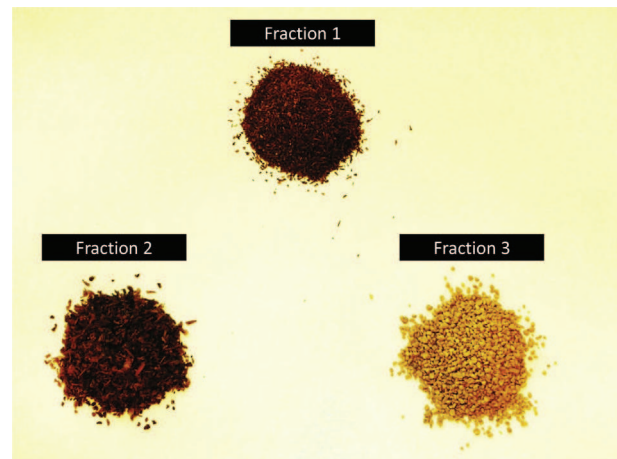


Fig. 2. Example of a separation final result in clean olive stone, olive pulp and olive stone fines fraction at lab scale with new methodology.

The accuracy of the calibration model can be evaluated using the coefficients of determination (R^2) between the predicted and measured values as stated by Williams [33]. The practical utility of the validation models were assessed using the ratio of standard error of prediction to standard deviation of the reference data (RPD).

3. Results and discussion

3.1. Olive samples fraction analysis

To start with, samples of olive pulp, olive stone fines and olive stone before and after industrial cleaning process have been collected from a biomass distribution company. It is important to remark that samples come from the industrial cleaning process and not from the method developed within the paper. Physicochemical analyses have been performed to study the characteristics of these samples. Results are shown in Table 2. As can be seen, the properties vary among them. Comparing clean olive stone with untreated olive stone, differences are significant. Ash content has been reduced from 0.78% to 0.55% within the cleaning process. Ash content in olive pulp and olive stone fines is 1.80% and 2.64% respectively. Consequently, removing fines and pulp from the olive stone will reduce corrosion and maintenance in heating appliances. In relation to corrosion, other important parameter is the chlorine content. This element is concentrated in olive stone fines in a proportion of 1.280 mg/kg. Once fines have been removed from the olive stone, the content of chlorine decreases from 303 mg/kg to 200 mg/kg.

Regarding emissions, the nitrogen and sulfur contents have also been reduced. On the one hand, the olive pulp presents 0.68% of nitrogen and 0.073% of sulfur. On the other hand, the fines particles contain 0.56% of nitrogen and 0.062% of sulfur. When both fractions are removed, sulfur and nitrogen contents decrease from 0.023% to 0.018% and from 0.19% to 0.14% respectively. Therefore, the emissions in combustion processes are lower when olive stone is cleaned.

Some major elements such as potassium, magnesium, phosphorus, aluminium and calcium have been reduced between 20% and 30% in the cleaning process. As can be seen in Table 2, these reductions of detrimental elements are due to the high concentration of them in olive pulp and/or olive stone fines. Major elements are directly related with corrosion, deposition and slagging.

Oil content is also very different in the fractions. Olive pulp and olive stone fines have 8.5% and 5.7% oil content respectively, which

Table 2

Characterization of untreated olive stone, olive stone after cleaning process, olive pulp and olive stone fines. Results are expressed in dry weight basis except bulk density and moisture.

Parameter	Untreated olive stone	Clean olive stone	Olive pulp	Olive stone fines
Moisture (%)	19.76	18.87	10.71	12.73
Ash content (%)	0.78	0.55	1.80	2.64
Volatile matter (%)	83.86	83.96	92.11	85.50
HHV (MJ/kg)	21.09	20.69	29.39	26.04
LHV (MJ/kg)	19.79	19.45	27.27	24.46
Total carbon (%)	52.3	52.0	64.4	59.8
Total hydrogen (%)	6.0	5.7	8.2	7.3
Total nitrogen (%)	0.19	0.14	0.68	0.56
Total sulfur (%)	0.023	0.018	0.073	0.062
Total oxygen (%)	40.6	41.7	24.8	29.5
Total chlorine (mg/kg)	303	200	174	1280
Bulk density (kg/m ³) (as received)	721.5	764.2	129.8	279.8
Oil content (%)	1.13	0.32	8.50	5.74
Aluminium (mg/kg)	8.52	3.23	162.19	117.13
Barium (mg/kg)	1.06	1.08	4.71	5.28
Calcium (mg/kg)	725.42	590.18	2293.74	2275.54
Iron (mg/kg)	0	0	102.55	96.02
Magnesium (mg/kg)	103.25	70.41	654.53	515.99
Phosphorus (mg/kg)	133.06	86.00	303.46	480.12
Potassium (mg/kg)	1989.97	1294.85	1217.50	5377.83
Silicon (mg/kg)	0	0	209.28	4917.24
Sodium (mg/kg)	14.90	12.88	222.36	528.13
Titanium (mg/kg)	5.32	2.69	21.45	26.38

entails more heating value, but oil content in the combustion processes can produce corrosion and other problems in heating appliances [1].

It is noteworthy that bulk density is very different in the olive pulp (129.8 kg/m³), in the olive stone fines (279.8 kg/m³) and in the olive stone samples (721.5 and 764.2 kg/m³). This property has been chosen in this research as the main difference among samples to develop a methodology for cleaning olive stone at laboratory scale, as can be seen down below.

Differences found in physicochemical characteristics among olive stone fractions may indicate the possibility of measuring impurities of olive stone samples by NIR spectroscopy, which has been developed in the current research.

Untreated and clean olive stones analyzed in this study are not included in the quality standards of UNE 164003:2014 because

moistures are higher than 16%. Specification of olive stone is described in Table 3. If other parameters are compared, untreated olive stone ash content (0.78%) is higher than limit for A1 quality and oil content (1.13%) is higher than limit indicated for A2 quality [19].

In the analytical process developed in this research, described down below, chlorine content can be leached with the water stream, but there is not significant, because this new method only searches the quantification of the three fractions explained but not the quality determination of the fractions after the process.

3.2. Separation of the pulp and the fines from the olive stones

Three olive stone samples with different level of impurities (low, medium and high) have been analyzed in duplicate according to the official standard method for determination of content of impurities in oilseeds [30]. This methodology is tedious and time consuming because cleaning 100 g of sample may take between 5 and 6 h and cleaning analyses are fully manual. The same samples have been analyzed in duplicate by the methodology developed in the current research and mentioned in the materials and methods section (Fig. 1) to compare the accuracy of both techniques. The results of the samples analyzed by both methods are shown in Table 4. As can be seen, the results of the olive stone fraction cleaning by the standard methodology (97.9%, 93.7% and 88.0%) and the authors' methodology (97.4%, 93.3% and 87.3%) are very similar with a maximum absolute error of 0.7% in the third analysis. Standard deviations are between 0 and 0.9, due to heterogeneity of the samples. On the basis of this study, the authors' methodology could be established as routine procedure. Moreover, the required time per analysis within this methodology is only of 20 min plus drying time.

In this context, 82 analyses of all the untreated samples collected have been performed with the new methodology. Results are shown in Table 5. High ranges are observed among the olive stone (from 87.3% to 99.9%), the olive pulp (from 0.0% to 9.8%) and the fines fractions (from 0.1% to 7.3%). Such variability shows the relevance of this analysis on olive stone samples to characterize and study the quality of this biofuel.

According to fines and pulp content quality standards included in UNE 164003:2014 (see Table 3), from all the samples analyzed, 11 samples could be A1 quality, 4 samples could be A2 quality and 16

Table 3

Specification of olive stone according to UNE 164003:2014 [19].

Property/Analysis method	Unit	Quality A1	Quality A2	Quality B
Moisture, M, EN 1477-1, EN 14774-2	as received, w% wet basis	M12 ≤ 12	M12 ≤ 12	M16 ≤ 16
Ash, A, EN 14775	w-% dry	A0.7 ≤ 0.7	A1.0 ≤ 1.0	A1.5 ≤ 1.5
Net calorific value, Q, EN 14918	as received, MJ/kg	Q15.7 ≥ 15.7	Q15.7 ≥ 15.7	Q14.9 ≥ 14.9
Bulk density, BD, EN 15103	as received, kg/m ³	BD700 ≥ 700	BD650 ≥ 650	BD600 ≥ 600
Nitrogen, N, EN 15104	w-% dry	N0.3 ≤ 0.3	N0.4 ≤ 0.4	N0.6 ≤ 0.6
Sulfur, S, EN 15289	w-% dry	S0.03 ≤ 0.03	S0.04 ≤ 0.04	S0.05 ≤ 0.05
Chlorine, Cl, EN 15289	w-% dry	Cl0.03 ≤ 0.03	Cl0.04 ≤ 0.04	Cl0.05 ≤ 0.05
Arsenic, As, EN 15297	mg/kg dry	≤0.5	≤0.5	≤0.5
Cadmium, Cd, EN 15297	mg/kg dry	≤1.0	≤1.0	≤1.0
Chromium, Cr, EN 15297	mg/kg dry	≤10	≤10	≤10
Copper, Cu, EN 15297	mg/kg dry	≤15	≤15	≤15
Lead, Pb, EN 15297	mg/kg dry	≤10	≤10	≤10
Mercury, Hg, EN 15297	mg/kg dry	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Nickel, Ni, EN 15297	mg/kg dry	≤15	≤15	≤15
Zinc, Zn, EN 15297	mg/kg dry	≤20	≤20	≤20
Oil content, EN ISO 659	w-% dry	≤0.6	≤1.0	≤1.5
Pulp content, EN ISO 658	w-% as received	≤1.0	≤2.0	≤3.0
Particle size, EN 15149-1	Fines, F < 1 mm	<1	<1	<3
	Fines, F < 2 mm	<15	<15	<15

Table 4
Results of olive stone cleaning analyses according to official standard and methodology performed in current research. Results are expressed as percentage in dry weight basis.

		Olive stone fraction (%)		Olive pulp fraction (%)		Olive stone fines fraction (%)	
		Average	Standard deviation	Average	Standard deviation	Average	Standard deviation
Sample with low level of impurities	Official methodology	97.9	0.1	0.1	0	2.0	0.1
	Authors methodology	97.4	0.1	0.4	0.2	2.2	0.3
Sample with medium level of impurities	Official methodology	93.7	0.9	1.5	0.4	4.8	0.6
	Authors methodology	93.3	0.5	1.7	0.4	5.0	0.4
Sample with high level of impurities	Official methodology	88.0	0.8	3.4	0.6	8.6	0.1
	Authors methodology	87.3	0.8	3.9	0.4	8.8	0.8

Table 5
Statistical description of 82 olive stone results obtained in cleaning analysis developed in current research. Results are expressed as percentage in dry weight basis.

	Average	Standard deviation	Minimum value	Maximum value
Olive stone fraction (%)	94.3	3.2	87.3	99.9
Olive pulp fraction (%)	3.9	2.5	0.0	9.8
Olive stone fines fraction (%)	1.8	1.4	0.1	7.3

samples could be B quality. The rest of the samples would be out of the classification established by the official Spanish standard [19].

3.3. Feasibility study of NIR model to study impurities in olive stone samples

After scanning all samples, repeatability was evaluated with the root mean square (RMS) statistic, and averaging the spectra, the sample set was composed by 82 spectra. Multivariate NIR models were achieved using various mathematical spectral pretreatments. Chemometric models were generated and evaluated using different spectral regions between 11,000 and 4000 cm^{-1} , in order to identify

the optimal region for each specific parameter. The best NIR prediction model for each parameter is shown in Fig. 3. This figure shows the correlation between predicted and measured olive stone fraction and olive pulp fraction. Statistics in terms of SEC, SECV and cross validation R^2 , 1.0, 1.1 and 0.867 for the olive stone fraction and 0.4, 0.7 and 0.908 for the olive pulp fraction respectively, indicate a good performance of these models. The RPD values obtained, 2.7 for olive stone and 3.3 for olive pulp fraction, are next to 3, therefore, the NIR prediction models are well developed and predict properly [34]. The olive stone fines fraction model has not been developed and can be measured as the difference between 100% and the results of NIR olive stone and olive pulp fractions models.

Justifications of these models are difficult because parameters measured are complex and there is no scientific literature to compare. The most important region in both models is between 9000 and 8200 cm^{-1} . This region is related to C–H bonds and CH_2 -/ CH_3 - groups. In the olive stone fraction model, it is important the region between 6000 and 5800 cm^{-1} where the C–H first overtone is found. Regarding the pulp fraction model, it is also significant the region between 4500 and 4245 cm^{-1} , corresponding to C–H bonds again [35].

As example of the prediction potential, the feasibility NIR spectroscopy models have evaluated twelve different samples. As

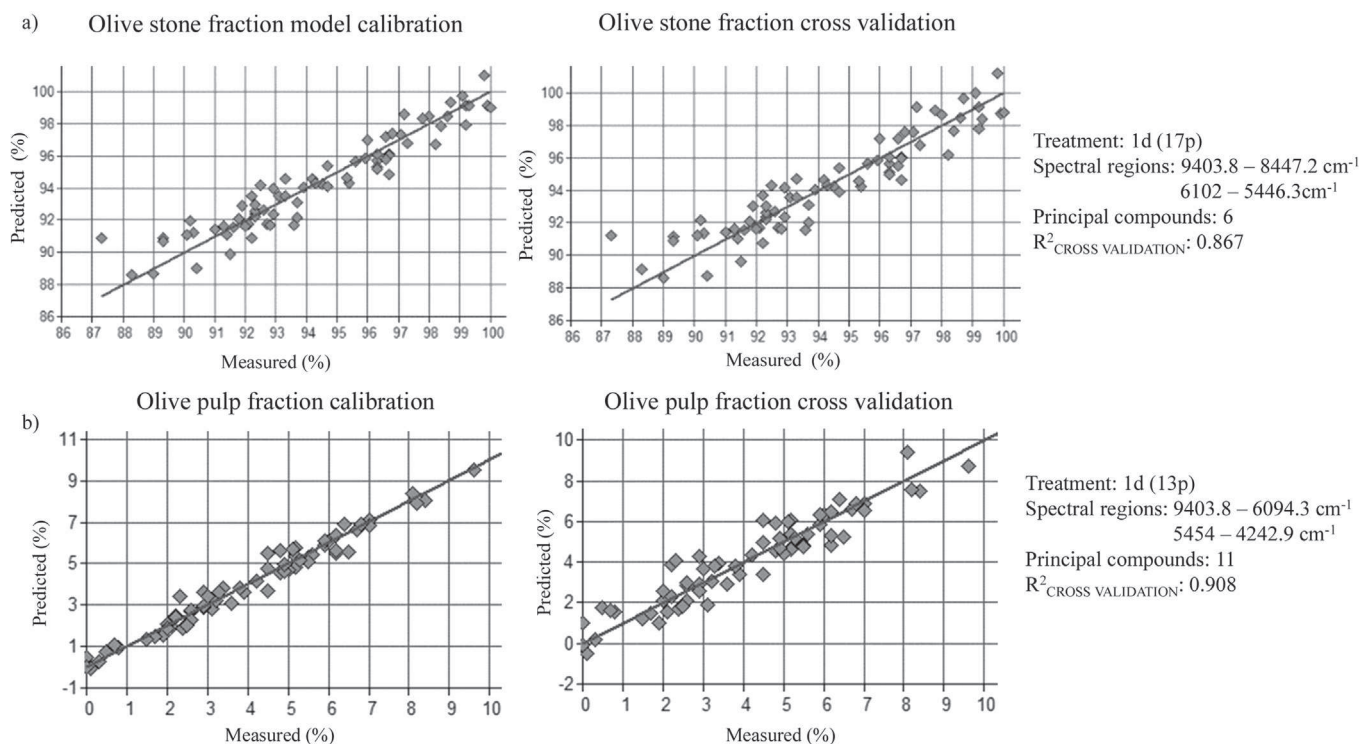


Fig. 3. PLS regression model and cross validation predicting olive stone fraction (a) and olive pulp fraction (b).

Table 6

Comparison of prediction NIR spectroscopy model and authors methodology results for 12 different samples cleaning analyses. Results are expressed as percentage in dry weight basis.

		Olive stone fraction (%)	Olive pulp fraction (%)	Olive stone fines fraction (%) ^a
Sample 1	Authors methodology	91.8	6.2	2.0
	NIR methodology	92.1	6.4	1.5
Sample 2	Authors methodology	92.9	4.9	2.2
	NIR methodology	92.3	5.2	2.5
Sample 3	Authors methodology	96.0	2.9	1.1
	NIR methodology	96.5	2.6	0.9
Sample 4	Authors methodology	95.8	2.8	1.4
	NIR methodology	95.0	3.2	1.8
Sample 5	Authors methodology	96.3	1.1	2.6
	NIR methodology	96.6	1.0	2.4
Sample 6	Authors methodology	93.2	2.3	4.5
	NIR methodology	93.4	2.2	4.4
Sample 7	Authors methodology	98.9	0.5	0.6
	NIR methodology	98.5	0.5	1.0
Sample 8	Authors methodology	96.7	2.5	0.8
	NIR methodology	96.2	2.8	1.0
Sample 9	Authors methodology	99.2	0.1	0.7
	NIR methodology	99.4	0.2	0.4
Sample 10	Authors methodology	98.9	0.4	0.7
	NIR methodology	98.8	0.5	0.7
Sample 11	Authors methodology	93.0	2.6	4.4
	NIR methodology	93.2	2.2	4.6
Sample 12	Authors methodology	96.0	1.5	2.5
	NIR methodology	96.0	1.1	2.9

^a Olive stones fines fraction in NIR prediction methodology has been calculated as $100\% - (\text{result of olive stone fraction NIR model (\%)} + \text{olive pulp fraction NIR model (\%)})$.

can be seen in Table 6, predictions based on NIR technology are very similar to those of the authors' methodology analyses. Maximum absolute errors found in olive stone, olive pulp and olive fines fractions are 0.8%, 0.4% and 0.5% respectively. This example is not a validation but indicates the high capacity of the elaborated NIR prediction model to quantify the impurities of olive stone samples.

Consequently, the results of this study affirm the possibility of developing a NIR prediction model for impurities of olive stone samples but it is necessary a higher number of samples to perform models that are more robust and achieve an optimum validation for commercial uses.

4. Conclusions

The physicochemical properties of the olive stone cause it to be an optimum biofuel but it presents specific characteristics to be considered previous combustion processes. Impurities such as the olive pulp and the olive stone fines, where the negative compounds related to emission, corrosion and slagging are found in the biofuel, can be removed with industrial processes. In the olive stone samples studied from cleaning processes, detrimental compounds analyzed such as ash, chlorine, nitrogen and some major elements (potassium, magnesium and phosphorus) are reduced in about 30%, and sulfur, aluminium and calcium decrease about 20% in the same process. Moreover, when untreated olive stone is treated, about 60% of oil content is removed.

At laboratory scale, there are not standardized methods to study impurities in solid biofuels but there is an official method to study

impurities in other kind of samples such as oilseeds. This methodology is difficult to implement in olive stone analysis because it takes too much time. Current research has designed a new methodology taking into account the different density of the impurities and the olive stone fraction. This method is easier than the official one and it produces excellent results with similar errors. The high number of samples analyzed in this research show a big range of impurities in the olive stone samples, demonstrating the importance of the olive pulp and fines particles quantification in order to study the solid biofuel quality.

NIR feasibility model has been developed with a good accuracy to study impurities in olive stone samples. It shows the possibility of implementing this fast technique as a method of routine.

Future studies should be carried out with these techniques to study the impurities of the olive stone generated in the three-phase centrifuge olive mills, which have different physicochemical properties.

Acknowledgments

This research was funded by the Innovation and Science Division of the Andalusian Regional Government (Research Projects Code AGR6813).

References

- [1] Van Loo S, Koppejan J. *The handbook of biomass combustion & co-firing*. 2008.
- [2] International Energy Agency (IEA). *World energy outlook 2014*. Paris, France: IEA publications; 2014.

- [3] AEBIOM. European bioenergy outlook. 2013.
- [4] Rodríguez G, Lama A, Rodríguez R, Jiménez A, Guillén R, Fernández-Bolaños J. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresour Technol* 2008;99(13):5261–9.
- [5] García-Maraver A, Zamorano M, Ramos-Ridao A, Díaz LF. Analysis of olive grove residual biomass potential for electric and thermal energy generation in Andalusia (Spain). *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16(1):745–51.
- [6] National Statistics of Spain (INE). Data base. 2003.
- [7] Lopez FJ, Pinzi S, Ruiz JJ, Lopez A, Dorado MP. Economic viability of the use of olive tree pruning as fuel for heating systems in public institutions in South Spain. *Fuel* 2010;89(7):1386–91.
- [8] Mata-Sánchez J, Pérez-Jiménez JA, Díaz-Villanueva MJ, Serrano A, Núñez-Sánchez N, López-Giménez FJ. Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study. *Renew Energy* 2014;66:251–6.
- [9] IOC. World olive oil figures. International Olive Oil Council; 2014. <http://www.internationaloliveoil.org>.
- [10] Jerman Klen T, Mozeti-ì Vodopivec B. The fate of olive fruit phenols during commercial olive oil processing: traditional press versus continuous two- and three-phase centrifuge. *LWT Food Sci Technol* 2012;49(2):267–74.
- [11] de Andalucía Junta. Potencial energético de los subproductos de la industria olivarera de Andalucía. 2010.
- [12] Di Giovacchino L, Prezioso S. Utilization of olive mill by-products. In: Proceedings of "Olivebiotech 2006", recent advances in olive industry; 2006. p. 379–89.
- [13] Pattara C, Cappelletti GM, Cichelli A. Recovery and use of olive stones: commodity, environmental and economic assessment. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(5):1484–9.
- [14] Mata-Sánchez J, Pérez-Jiménez JA, Díaz-Villanueva MJ, Serrano A, Núñez-Sánchez N, López-Giménez FJ. Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value. *Fuel* 2013;113(0):750–6.
- [15] Spinelli R, Picchi G. Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass. 2010.
- [16] Amici A, Verna M, Martillotti F. Olive by-products in animal feeding: improvement and utilization-CHEAM-options mediterraneeness. 149–152.
- [17] Lehtikangas P. Storage effects on pelletised sawdust, logging residues and bark. *Biomass Bioenergy* 2000;19(5):287–93.
- [18] LSetal Johansson. Particle emissions from residential biofuel boilers and stoves – old and modern techniques. Volume 6 of Thermal Biomass Utilization series, BIOS BIOENERGIESYSTEME GmbH, Graz, Austria. In: Proceedings of the International Seminar 'Aerosols in biomass combustion', March, Graz, Austria; 2005. p. 145–50.
- [19] AENOR. UNE 164003. Solid biofuels. Fuel specifications and classes. 2014. Graded olive stones.
- [20] AVEBIOM. BIOMASUD project – <http://biomasud.eu>. 2014.
- [21] AENOR. EN 15149–1. Solid biofuels. Determination of particle size distribution. Part 1: oscillating screen method using sieve apertures of 1 mm and above. 2011.
- [22] Axrup L, Markides K, Nilsson T. Using miniature diode array NIR spectrometers for analysing wood chips and bark samples in motion. *J Chemom* 2000;14(5–6):561–72.
- [23] Raymond CA, Schimleck LR. Development of near infrared reflectance analysis calibrations for estimating genetic parameters for cellulose content in eucalyptus globulus. *Can J For Res* 2002;32(1):170–6.
- [24] Naik S, Goud VV, Rout PK, Jacobson K, Dalai AK. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renew Energy* 2010;35(8):1624–31.
- [25] Mata Sánchez J, Pérez Jiménez JA, Díaz Villanueva MJ, Serrano A, Núñez N, López Giménez J. Assessment of near infrared spectroscopy for energetic characterization of olive byproducts. *Renew Energy* 2015;74(0):599–605.
- [26] Mata-Sánchez J, Pérez-Jiménez JA, Díaz-Villanueva MJ, Serrano A, Núñez-Sánchez N, López-Giménez FJ. Corrosive properties prediction from olive byproducts solid biofuel by near infrared spectroscopy. *Energy Fuels* 2014;28(8):5136–43.
- [27] AENOR. EN ISO 17225–1. Solid biofuels. Fuel specifications and classes. Part 1: general requirements. 2014.
- [28] AENOR. EN 15296. Solid biofuels. Conversion of analytical results from one basis to another. 2011.
- [29] AENOR. EN 14918. Solid biofuels. Determination of calorific value. 2009.
- [30] AENOR. EN ISO 658. Oilseeds. Determination of content of impurities. 2002.
- [31] Alciaturi CE, Escobar ME, De La Cruz C. A numerical procedure for curve fitting of noisy infrared spectra. *Anal Chim Acta* 1998;376(2):169–81.
- [32] Vaiphasa C. Consideration of smoothing techniques for hyperspectral remote sensing. *ISPRS J Photogrammetry Remote Sens* 2006;60(2):91–9.
- [33] Williams P. Near-Infrared Technology – Getting the best out of light. A short course in the practical implementation of near infrared spectroscopy. 1.1 edn. 2003. Nanaimo, Canada.
- [34] Williams PC. Implementation of near-infrared technology. 2nd ed. In: Williams PC, Norris K, editors. Near infrared technology in the Agriculture and food industries. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists; 2001.
- [35] Workman J. 18-NIR Band Assignments for Organic compounds, Polymers, and Rubbers. In: Workman J, editor. The Handbook of Organic compounds. Burlington: Academic Press; 2001. 197–XVI.

