

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat Politècnica de Catalunya
Escola d'Enginyeria d'Igualada
Departament d'Enginyeria Mecànica

Tesi Doctoral

VIABILITAT TÈCNICA I AMBIENTAL DE BIOCOMBUSTIBLES: OLI DE COLZA I ESTELLA FORESTAL

Autor:

Bernat Esteban i Dalmau

Directors:

Dr. Jordi-Roger Riba i Ruiz

Dr. Antoni Rius i Carrasco

Igualada, juny de 2011

ACTA DE QUALIFICACIÓ DE LA TESI DOCTORAL

Reunit el tribunal integrat pels sota signants per jutjar la tesi doctoral:

Títol de la tesi: Viabilitat tècnica i ambiental de biocombustibles: oli de colza i estella forestal.

Autor de la tesi: Bernat Esteban Dalmau

Acorda atorgar la qualificació de:

- No apte
- Aprovat
- Notable
- Excel·lent
- Excel·lent Cum Laude

Igualada,

El President

El Secretari

El vocal

(nom i cognoms)

(nom i cognoms)

(nom i cognoms)



Agraïments

Vull començar aquestes paraules d'agraïment a totes les persones que m'han ajudat d'una forma o altra en l'elaboració d'aquesta tesi. En especial:

Als directors d'aquesta tesi, el Dr. Jordi-Roger Riba i Ruiz i el Dr Antoni Rius i Carrasco pel seu interès i inestimable ajuda al llarg de tota la tesi.

A la Dra Rita Puig pel seu suport i valuosos consells per resoldre un a un tots els problemes que s'han presentat. Igualment vull agrair al Grau Baquero per l'ajuda prestada i la col·laboració en les diferent parts d'aquesta tesi.

I per últim agrair l'ànim que m'han donat la família i amics, en especial a l'Ester. A tots ells moltes gràcies per estar sempre al meu costat.



Contingut

Agraïments	v
Contingut	vii
Resum	xi
Abstract	xiii
Resumen	xv
Nomenclatura	xvii
Capítol 1 Introducció	1
1.1 Introducció i justificació	1
1.2 Objectius de la tesi.....	3
1.2.1 Objectiu 1: Avaluació ambiental de l'ACV de l'oli de colza	4
1.2.2 Objectiu 2: Avaluació ambiental de la BFP com a combustible	4
1.2.3 Objectiu 3: Caracterització de les propietats físiques dels olis	4
1.3 Definicions de biomassa	4
1.3.1 Tipus de biomassa i sistemes de conversió de la biomassa.....	5
1.4 Estructura de la tesi.	7
1.4.1 Capítol 2. L'ACV de l'oli de colza com a combustible	7
1.4.2 Capítol 3: ACV de la BFP com a combustible.....	7
1.4.3 Capítol 4: Caracterització dels olis vegetals	8
Capítol 2 ACV de l'oli de colza	9
2.1 Estat de la qüestió.....	10
2.1.1 Introducció a l'anàlisi de cicle de vida (ACV)	10
2.1.2 Etapes de l'ACV	11
2.1.3 Descripció de les etapes d'una ACV	11
2.1.4 Estudis d'ACV de biocarburants	12
2.1.5 Resum de les diferents ACVs de biocarburants.....	15



2.2	Avaluació ambiental de l'oli de colza com a combustible.....	16
2.2.1	Definició objectiu i abast de l'ACV	16
2.2.2	Assignació de càrregues.....	17
2.2.3	Assignació de càrregues per energies.....	18
2.2.4	Anàlisi de l'inventari	19
2.3	Avaluació d'impactes.	24
2.4	Resultats i discussió.....	25
2.4.1	Categories no toxicològiques.....	25
2.4.2	Categories toxicològiques.....	28
2.5	Anàlisi de sensibilitat.....	31
2.5.1	Assignació de càrregues ambientals a l'etapa del premsat	31
2.5.2	Emissions del camp	32
2.5.3	Emissions dels camions.....	33
2.6	Conclusions.....	33
Capítol 3	ACV de la BFP	37
3.1	Estat de la qüestió.....	38
3.1.1	La BFP com a energia renovable.....	38
3.1.2	Tipus d'explotació i prevenció d'incendis forestals.....	38
3.1.3	Estudis existents	40
3.1.4	Estudis sobre caracteritzacions de biomassa forestal	40
3.1.5	Estudis sobre valoritzacions i aprofitaments de la biomassa forestal	41
3.1.6	Estudi d'ACV sobre la biomassa forestal	42
3.1.7	Resum de l'estat de la qüestió	43
3.2	Avaluació ambiental de la BFP com a combustible.....	43
3.2.1	Definició objectiu i abast	45
3.2.2	Anàlisi de l'inventari de la BFP.....	45
3.2.3	Sistema BFP	46
3.2.4	Sistema gasoil.....	53
3.3	Avaluació d'impactes	57
3.3.1	Categories no toxicològiques.....	58
3.3.2	Categories toxicològiques.....	59
3.4	Anàlisi de sensibilitat.....	61
3.4.1	Categories no toxicològiques.....	62
3.4.2	Categories toxicològiques.....	63
3.4.3	Resultats de l'anàlisi de sensibilitat.....	64
3.5	Conclusions.....	65
Capítol 4	Caracterització dels olis	67
4.1	Introducció	68
4.1.1	Modificacions en el motor dièsel per l'ús d'OVCs	70
4.1.2	Normativa existent sobre els combustibles objecte d'estudi	71
4.2	Estat de la qüestió.....	71
4.2.1	Estudis existents de caracteritzacions d'OVCs	71
4.2.2	Mètodes per determinar la densitat i la viscositat dels OVCs	72
4.2.3	Mètodes per determinar la tensió superficial dels OVCs	72
4.3	Dependència de la densitat, viscositat i tensió superficial.....	76
4.3.1	Densitat.....	76
4.3.2	Viscositat	77
4.3.3	Tensió superficial	78



4.4	Interdependència entre la viscositat i densitat.....	79
4.5	Interdependència entre la densitat i tensió superficial.....	80
4.6	Mesura de la bondat de l'ajust	80
4.7	Estudi experimental.....	81
4.7.1	Mostres utilitzades	81
4.7.2	Mesura de la densitat i la viscositat	82
4.7.3	Mesura de la tensió superficial.....	84
4.8	Resultats experimentals.....	90
4.8.1	Resultats experimentals de la densitat	90
4.8.2	Resultats experimentals de la viscositat	92
4.8.3	Resultats experimentals de la tensió superficial	94
4.8.4	Relació entre la viscositat cinemàtica i la densitat	96
4.8.5	Relació entre la tensió superficial i la densitat	97
4.9	Conclusions.....	99
Capítol 5	Conclusions, aportacions i treball de futur	101
5.1	Conclusions.....	101
5.2	Aportacions d'aquesta tesi	103
5.2.1	Aportacions de l'ACV de l'oli de colza i el de la BFP	104
5.2.2	Aportacions referents a la caracterització dels olis	104
5.2.3	Treballs publicats	105
5.3	Treball de futur	106
5.3.1	Treball de futur de l'ACV de l'oli de colza i el de la BFP	106
5.3.2	Treball de futur de la caracterització dels olis vegetals.....	107
	Bibliografia.....	109



Resum

La dependència actual dels combustibles fòssils en la majoria de sectors industrials i domèstics no és sostenible ni a curt ni a llarg termini. Això està obligant a plantejar alternatives a la majoria de sectors industrials especialment encaminades a l'estalvi energètic i la utilització d'energies renovables. A més a més en el cas dels combustibles, la Unió Europea està incentivant l'ús de biocarburants degut als compromisos assumits en el protocol de Kyoto.

Els biocarburants més comuns pel cas del transport són el biodièsel i el bioetanol, que en la majoria dels casos, es produeixen a gran escala i presenten seriosos problemes ambientals i socials tal i com citen els treballs de diversos autors. En aquest escenari és interessant proposar i avaluar ambientalment altres biocarburants no presents actualment en el mercat.

En aquesta tesi es proposen i s'avaluen ambientalment (mitjançant l'anàlisi del cicle de vida, ACV) dos biocombustibles, l'oli de colza pel cas del transport, comparat amb la seva conversió a biodièsel i l'estella forestal per a calefacció comparada amb el gasoil.

En l'últim apartat d'aquesta tesi es realitza una caracterització de sis olis vegetals, per tal de determinar la temperatura òptima de preescalfament per ser utilitzats com a biocombustibles en motors dièsel actuals. Conjuntament amb aquesta caracterització es parametriza la densitat, viscositat i tensió superficial d'aquests olis en funció de la temperatura.



Abstract

The current dependence on fossil fuels in most industrial and domestic sectors is not sustainable in neither short nor long term. This is promoting alternatives to most industries, especially focused on saving energy and using renewable energy. Moreover, the European Union is encouraging the use of biofuels through the commitments in the Kyoto Protocol.

The most common biofuels for transport are biodiesel and bioethanol, which in most cases, are large scale produced and involve serious environmental and social problems according to several authors. In this scenario it is interesting to evaluate other alternative fuels, being environmentally friendly and not currently present in the market.

This thesis presents and environmentally analyses two biofuels using life cycle assessment (LCA) methodology. One is straight vegetable rapeseed oil used for truck transport compared to rapeseed biodiesel. The other is wood chips for heating compared to diesel as heating fuel.

In the last section of this PhD a characterization of six vegetable oils is performed in order to determine the optimal preheating temperature to use it as biofuel in current diesel engines. Together with this characterization, the density, the viscosity and the surface tension of different vegetable oils are parameterized for a wide range of temperature.



Resumen

La dependencia actual de los combustibles fósiles en la mayoría de sectores industriales y domésticos no es sostenible ni a corto ni a largo plazo. Esto está obligando a plantear alternativas a la mayoría de sectores industriales especialmente encaminados al ahorro energético y la utilización de energías renovables. Además en el caso de los combustibles, la Unión Europea está incentivando el uso de biocarburantes debido a los compromisos asumidos en el protocolo de Kioto.

Los biocarburantes más comunes en el caso del transporte son el biodiesel y el bioetanol, que en la mayoría de los casos, se producen a gran escala y presentan serios problemas ambientales y sociales tal y como citan los trabajos de varios autores. En este escenario es interesante proponer y evaluar ambientalmente otros biocarburantes no presentes actualmente en el mercado.

En esta tesis se proponen y se evalúan ambientalmente (mediante el análisis del ciclo de vida, ACV) dos biocombustibles, el aceite de colza por el caso del transporte, comparado con su conversión a biodiesel i l' forestal para calefacción comparada con el gasóleo.

En el último apartado de esta tesis se realiza una caracterización de seis aceites vegetales, para determinar la temperatura óptima de precalentamiento para ser utilizados como biocombustibles en motores diesel actuales. Conjuntamente con esta caracterización se parametriza la densidad, viscosidad y tensión superficial de estos aceites en función de la temperatura.



Nomenclatura

ACV	Anàlisi de cicle de vida.
BD	Biodièsel.
BFP	Biomassa forestal primària.
BFS	Biomassa forestal secundària.
CML	Institut de ciències ambientals de la Universitat de Leiden. (Institute of Environmental Sciences at Leiden University).
EAA	Ecotoxicitat aguda en l'aigua [m ³ aigua].
ECA	Ecotoxicitat crònica en l'aigua [m ³ aigua].
ECS	Ecotoxicitat crònica al sòl [m ³ asòl].
EDIP	Disseny ambiental de productes industrials de la Universitat Tècnica de Dinamarca. (Environmental design of industrial products at Technical University of Denmark).
EM	Energia metabolitzable.
GEH	Gasos d'efecte hivernacle.
IPCC	Grup Intergovernamental d'experts sobre el canvi. (Intergovernmental Panel on Climate Change).
OVC	Oli vegetal cru.
PA	Potencial d'acidificació [Kg SO ₂ -Equiv.].
PANER	Pla d'acció nacional d'energies renovables d'Espanya.



PCI	Poder calorífic inferior.
PCOT	Potencial de creació d'ozó troposfèric [kg etè-equiv.].
PE	Potencial d'eutrofització [kg de fosfat-equiv.].
PEAD	Potencial d'ecotoxicitat en l'aigua dolça [kg DCB-equiv.].
PEAM	Potencial d'ecotoxicitat en l'aigua marina [kg DCB-equiv.].
PECO	Potencial d'esgotament de la capa d'ozó [kg R11-equiv.].
PEG	Potencial d'escalfament global [kg de CO ₂ equivalent.].
PER	Pla d'energies de Catalunya.
PET	Potencial d'ecotoxicitat terrestre [kg DCB-equiv.].
PTH	Potencial de toxicitat humana [kg DCB-equiv.].
SCR	Reductor catalític selectiu (Selective Catalytic Reductor).
THA	Toxicitat humana a l'aire [m ³ aire].
THAG	Toxicitat humana a l'aigua [m ³ aigua].
THS	Toxicitat humana al sòl [m ³ sòl].



Capítol 1 Introducció

1.1 Introducció i justificació

La història de la humanitat ocupa un petit interval en la història del nostre planeta. Podem dir que des de l'edat mitja fins els nostres dies és l'època on hi ha hagut les transformacions més significatives. Al llarg de la història es troben tres grans revolucions en la relació de l'activitat humana amb el medi: el descobriment de l'agricultura, la industrialització i la revolució tecnològica i informàtica.

Els canvis en aquest últim període han estat en la seva majoria ràpids i sense planificació. La societat industrial s'ha apoderat dels recursos naturals com a matèria primera sense fixar límits en l'explotació ni en la generació de residus.

A finals dels anys 80 es comença a difondre una nova modalitat de desenvolupament basada en la perspectiva ambiental, no només per la preocupació de la supervivència i els límits a què es pot arribar, sinó també pel futur de les noves generacions. Aquest concepte es defineix com a desenvolupament sostenible i té com origen el terme "ecodesarrollo" proposat per Ignacy Sachs (1981), a la dècada dels setanta. Aquest concepte de desenvolupament sostenible busca trobar un equilibri entre la dimensió ambiental, social i econòmica.

L'activitat industrial ha fet que el moviment de mercaderies i persones sigui una necessitat econòmica i social dels països desenvolupats, on ha esdevingut un indicador del seu desenvolupament. Això ha contribuït inevitablement a l'augment de



les emissions de gasos d'efecte hivernacle. En el cas d'Espanya, en les últimes dècades les emissions en el sector del transport s'han duplicat, creixent un 97% entre 1990 i 2007 (Santamarta 2008).

Aquest augment ha forçat la creació de polítiques i normes destinades a la reducció de gasos d'efecte hivernacle a nivell global. Pel cas del transport, des del 2005 aquestes normatives imposen als països de la Unió Europea l'obligació d'adoptar mesures per tal que els biocarburants representin un mínim percentatge dels combustibles comercialitzats en el seu territori (Directiva 2003/30/CE 2003). En el cas dels biocarburants, la mínima quota de mercat que han de tenir l'any 2020 és del 10%, (Skipper et al. 2009). Pel cas de la biomassa forestal primària (BFP) igual que pels biocarburants hi ha les normatives impulsades pel compliment dels compromisos de Kyoto i pel Plan de acción nacional de energías renovables de España 2011-2020 (PANER 2010).

La majoria dels biocarburants primaris es fabriquen a gran escala a partir de cultius energètics, ocupant grans extensions de terreny, que entren en competència amb terres destinades al cultiu d'aliments.

La forta pujada del preu dels carburants i la gran demanda de biocarburants registrada a principis de l'any 2007 va fer incrementar el preu de molts aliments originant problemes socials a molts països (per exemple a Mèxic, amb les "tortillas mexicanes"). A part dels problemes socials, el cultiu de la matèria primera utilitza gran quantitat de fertilitzants i pesticides que provoquen problemes ambientals, addicionals als originats pels processos químics de transformació de la matèria primera en biocarburant (Russi 2007, Ugarte 2007).

Es fa necessari doncs avaluar ambientalment la utilització dels biocarburants així com la introducció de nous biocarburants no presents encara a l'estat espanyol. Un d'aquests biocarburants és el l'oli vegetal cru (OVC), com a combustible directe en camions o maquinària agrícola enlloc de la seva conversió prèvia en biodièsel.

L'OVC és un biocarburant que s'obté del premsat de llavors de plantes oleaginoses, i que realitzant una petita modificació al sistema d'alimentació dels motors dièsel pot ser utilitzat com a combustible. La fabricació de l'oli vegetal en front a la del biodièsel és més senzilla, ja que inclou menys processos i menys consum energètic (Baquero 2010).

Un dels paràmetres claus en la combustió de l'oli vegetal dins el motor és la formació de la gota òptima dins la cambra de combustió. Aquesta depèn principalment de



diferents paràmetres físics no caracteritzats de forma genètica per aquest ús, com són la densitat, la viscositat i la tensió superficial (Shu et al. 2008),

El canvi de combustible provoca variacions en el comportament del motor dièsel, ja que la majoria d'ells estan dissenyats per funcionar amb gasoil. Aquest canvi de combustible pot produir variacions en les emissions atmosfèriques (analitzades per diferents autors com Krahl (2007), May (2007) i Neeft (1996)), el parell del motor (analitzat per Soltic et al. (2009)), o la potència acústica emesa pel motor del vehicle. (Prieto 2009). Aquests canvis es poden minimitzar com més semblant en propietats físiques sigui el nou biocarburant respecte el gasoil utilitzat normalment. Les propietats físiques dels biocarburants, i de qualsevol líquid en general, depenen de les seves condicions de pressió i temperatura i, per tant, es poden trobar unes condicions òptimes de funcionament per a cada tipus de biocarburant.

A part de l'ús dels OVC com a carburants en el sector del transport, existeixen altres biocombustibles disponibles en el marc actual, que poden ajudar a disminuir les emissions de gasos d'efecte hivernacle. Un d'aquests biocombustibles és la BFP que es pot utilitzar com a combustible en calefaccions.

El principal problema de la utilització de la BFP és l'extracció i transport d'aquesta biomassa. En aquesta tesi es planteja l'extracció de la biomassa forestal residual generada per boscos, la qual dificulta la biodiversitat i esdevé un perill pels incendis forestals. (Rey 2011). Deixant de banda el dany ocasionat pels incendis, cal tenir en compte que la regeneració natural de les espècies cremades, pot arribar a assolir densitats molt altes de vegetació, amb baixa producció i alt risc d'incendis. Per tant es fa necessària una actuació silvícola (Espelta et al. 2003).

Realitzar un manteniment silvícola sostenible per a la gestió dels boscos mediterranis i crear zones estratègiques en cas d'incendi forestal, és la millor forma de prevenir un gran incendi i millorar el paisatge del nostre país. Això permet estalviar costos materials i personals en cas d'un incendi forestal, i altres costos de reforestació i prevenció. (AFG 2007)

1.2 Objectius de la tesi

L'objectiu general d'aquesta tesi és analitzar ambientalment dos biocombustibles envers els seus substituïts naturals: l'OVC comparat amb el biodièsel i la BFP comparat amb el gasoil de calefacció. L'OVC i el biodièsel són dos biocombustibles no gaire utilitzats a l'estat Espanyol i que produïts a petita escala tenen nombrosos beneficis ambientals pel territori. Junt amb la realització de les anàlisis ambientals



també és un objectiu de la present tesi realitzar una caracterització de les principals propietats físiques dels OVCs a diferents temperatures de treball, que no es troben caracteritzades en la bibliografia actual.

1.2.1 Objectiu 1: Avaluació ambiental de l'ACV de l'oli de colza com a combustible

Avaluar mitjançant una ACV els avantatges ambientals que pot tenir la utilització directe de l'oli de colza en comparació amb el biodièsel de primera generació per al seu ús en el transport. Es pretén utilitzar l'ACV com a eina metodològica per comparar els dos biocombustibles, quantificant les càrregues ambientals associades a l'ús de cadascun dels biocarburants comparats en un motor dièsel i els seus corresponents impactes.

1.2.2 Objectiu 2: Avaluació ambiental de la BFP com a combustible

L'objectiu és avaluar mitjançant una ACV comparativa la BFP i el gasoil utilitzats en una caldera d'ús domèstic per a calefacció. L'estudi pretén comparar un model local d'ús de BFP, amb el model actual predominant que és la utilització de combustibles fòssils per a calefacció. S'ha considerat com a zona d'estudi una àrea boscosa de tipus mediterrani situada al municipi d'Argençola (Comarca de l'Anoia). La BFP de la zona d'estudi està formada per estelles de tronc, i l'objectiu és utilitzar-la en calderes de biomassa situades a poca distància de la zona d'extracció. Aquest model es podria extrapolar a qualsevol altre zona de boscos de característiques similars.

1.2.3 Objectiu 3: Caracterització de les propietats físiques dels olis

Determinar la temperatura idònia de preescalfament dels olis vegetals per poder garantir una combustió òptima en un motor dièsel. Això es vol fer determinant les propietats físiques (densitat, viscositat i tensió superficial) que condicionen la formació de la gota dins la cambra de combustió del sistema d'injecció d'un vehicle dièsel per diferents olis en un interval de temperatures entre 10 °C a 140 °C. Aquestes propietats físiques depenen molt de la temperatura. Un altre dels objectius serà analitzar la dependència d'aquestes tres variables amb la temperatura.

1.3 Definicions de biomassa

- I. **Definició de biomassa.** El terme biomassa forestal és molt ampli i inclou nombroses definicions. La majoria d'elles la defineixen com el conjunt de matèries de naturalesa biològica. Normalment s'utilitza per anomenar el combustible energètic que s'obté dels recursos biològics. Els combustibles



fòssils (carbó gas i petroli) tot i que provenen de matèria biològica, no es consideren dins d'aquest terme degut a que necessiten milions d'anys per formar-se. Igualment el terme biomassa engloba un nombre elevat de matèries d'origens diferents, que poden ser transformades en una multitud de productes. En aquesta tesi per ordre cronològic es destaquen tres definicions de diferents institucions:

- La biomassa es defineix com el conjunt de plantes terrestres i aquàtiques, junt amb els seus derivats, subproductes i residus produïts en la seva transformació *FAO 1980* (Rigola et al. 2005).
- El terme biomassa es refereix al conjunt de tota la matèria orgànica d'origen vegetal o animal, que inclou els materials que procedeixen de la transformació natural o artificial *ICAEN(2006)*.
- Fracció biodegradable dels productes, deixalles i residus d'origen biològic procedents d'activitats agràries (incloses les substàncies d'origen vegetal i d'origen animal), de la silvicultura i de les indústries connexes, incloses la pesca i l'aqüicultura, així com la fracció biodegradable dels residus industrials i municipals. *Directiva 2009/28/CE* (2009).

II. Definició de biomassa forestal primària o BFP. Fracció biodegradable dels productes generats a les muntanyes que són processats amb finalitats energètiques (AFG 2007). Aquesta biomassa és el tipus de combustible avaluat en aquesta ACV.

III. Definició de biomassa forestal secundària o BFS. Matèria orgànica residual generada en la transformació de la fusta, ja sigui en la indústria (sector paperer, indústria del moble, serradores...) o en treballs silvícoles (Valle 2010).

1.3.1 Tipus de biomassa i sistemes de conversió de la biomassa.

El terme biomassa tal i com es defineix a l'apartat 3.1 d'aquesta tesi és molt ampli i inclou multitud de tipologies diferents. Aquesta tesi es centra en dos tipus de biomassa, la BFP provinent de la biomassa residual dels boscos i la llavor de colza. La figura 1.1 mostra un esquema de les diferents tipologies de biomassa on en blau es destaquen els tipus de biomassa objecte d'estudi en aquesta tesi.

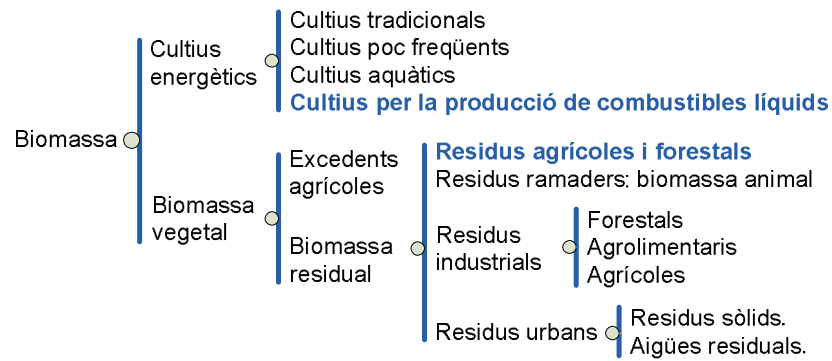


Figura 1.1 Classificació dels diferents tipus de biomassa d'acord amb Castro (1997). De color blau hi ha marcats els tipus de biomassa que són objecte d'estudi.

La biomassa pot ser transformada en diferents tipus de productes líquids, sòlids o gasos. Les rutes de conversió per a la producció d'aquests productes són molt diverses.

La figura 1.2 il·lustra les principals rutes de conversió que s'utilitzen o estan en fase de desenvolupament per a la producció de calor, electricitat i energia pel transport. De color blau es destaquen els sistemes de conversió i aprofitament energètic dels biocombustibles que són objecte d'estudi en aquesta tesi.

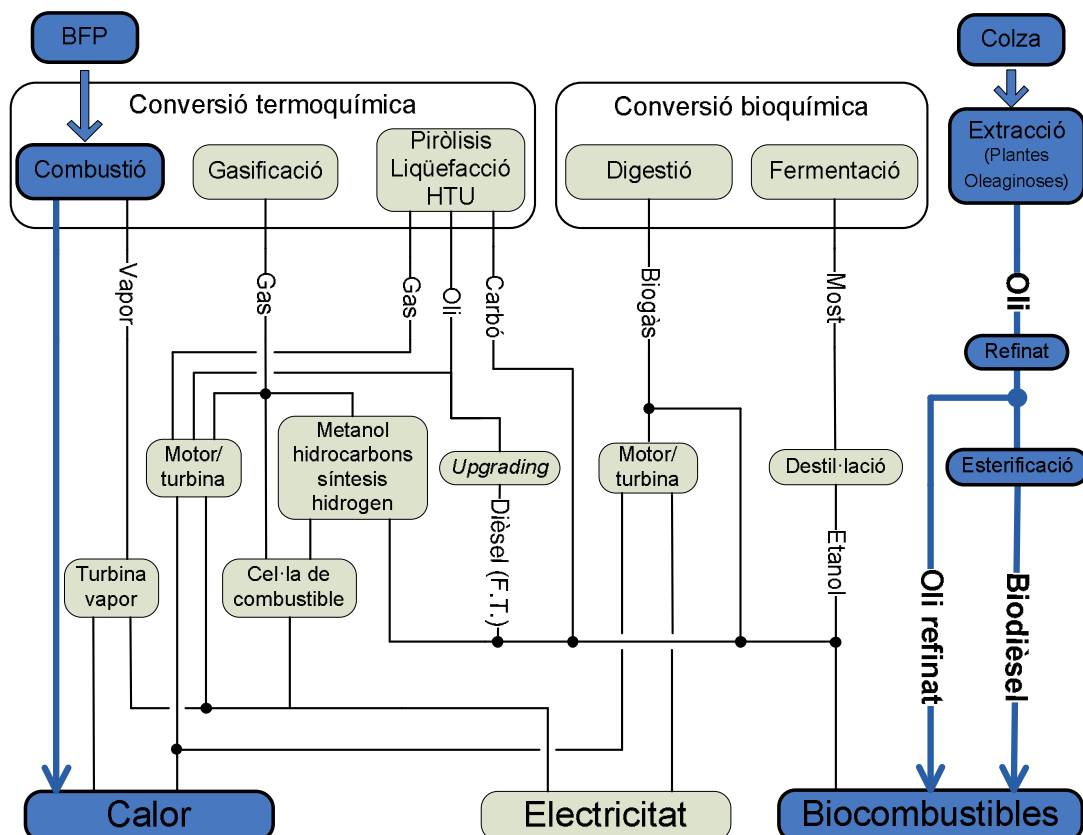


Figura 1.2 Principals opcions de conversió de la biomassa que s'utilitzen o que estan en fase de desenvolupament per la producció de calor, electricitat i biocombustibles pel transport. De color blau hi ha marcat els biocombustibles que són objecte d'estudi en aquesta tesi Faaij (2006).



1.4 Estructura de la tesi.

Aquesta tesi s'estructura en 5 capítols. El primer capítol és de caire introductori, i conté la introducció i els objectius de la tesi. En els capítols 2 i 3 es realitzen dues avaluacions ambientals comparatives: la de l'OVC com a biocombustible en motors dièsel front a la seva conversió en biodièsel de primera generació i la de la BFP extreta de boscos mediterranis com a combustible de calefacció front a l'ús del gasoil.

En el capítol 4, es descriu la caracterització de diferents olis vegetals utilitzant les propietats de densitat, viscositat i tensió superficial i la seva correlació amb la temperatura. I finalment en el Capítol 5 es troben les conclusions de la tesi junt amb les aportacions realitzades. A continuació en els apartats 1.3.1, 1.3.2 i 1.3.3, s'explica de forma més detallada l'estructura dels capítols 2, 3 i 4.

1.4.1 Capítol 2. L'ACV de l'oli de colza com a combustible

En aquest capítol es realitza una ACV comparativa de l'oli de colza i del biodièsel d'automoció. Comparant aquests dos biocombustibles es comparen també dos models: la producció a gran i a petita escala.

A l'apartat 2.1 s'analitza l'estat de la qüestió, on es descriu breument la metodologia de l'ACV i els principals ACV realitzats sobre biocombustibles a diferents països. Tot seguit en els apartats 2.2 i 2.3 es detallen les dues primeres etapes d'una ACV, la definició objectiu i abast, i l'anàlisi de l'inventari. En l'anàlisi de l'inventari es descriuen de forma paral·lela tots els processos de fabricació de l'OVC i el biodièsel.

En l'apartat 2.5 hi ha una anàlisi de sensibilitats per avaluar quin pes té la variabilitat de diversos paràmetres de l'ACV en els resultats finals. Aquests paràmetres són: les emissions de N₂O del camp, el mètode d'assignació de càrregues i les emissions del camió.

Els resultats de l'ACV estan expressats sobre l'escenari de referència i sobre les diferents anàlisis de sensibilitat realitzades. Per últim en les conclusions, s'exposen els principals resultats d'aquesta ACV.

1.4.2 Capítol 3: ACV de la BFP com a combustible

En el capítol 3 de la tesi es realitza una ACV d'un altre biocombustible, en aquest cas el biocombustible és la BFP utilitzada en calderes de calefacció domèstica. Com en l'apartat anterior es compara la BFP amb el substitut natural que és el gasoil.



En la primera part del capítol s'analitza l'estat de la qüestió sobre l'ús de la BFP en calefaccions i els seus beneficis ambientals en el territori. En aquest apartat també s'analitzen diferents tipus d'explotacions forestals dutes a terme al territori objecte d'estudi i en altres zones.

Seguidament a l'apartat 3.3 es realitza l'avaluació dels d'impactes de l'ACV dels dos sistemes avaluats. Pel cas de la BFP el sistema està dividit en tres processos, el tall i extracció, l'estellat i la combustió de la BFP. En el cas del sistema del gasoil també està dividit en tres processos, l'extracció i refinat, transport i la combustió.

A l'apartat 3.4 es realitza una anàlisi de sensibilitat de les emissions de la caldera de BFP i gasoil, ja que aquestes dades són les que presenten més variabilitat. Finalment a l'apartat 3.5 es mostren les conclusions de l'ACV de la BFP.

1.4.3 Capítol 4: Caracterització dels olis vegetals

En el capítol 4 d'aquesta tesi, es realitza una caracterització de diferents olis vegetals mitjançant les propietats de la densitat, viscositat i tensió superficial. En l'apartat 3.1 un estat de la qüestió, on es detallen els treballs o estudis que publiquen dades d'aquestes propietats, així com els mètodes per mesurar-les.

El principal problema és trobar un mètode per mesurar la tensió superficial dels olis vegetals crus. En l'apartat 4.2.3 s'explica el mètode utilitzat per mesurar la tensió superficial. Tot seguit en l'apartat 4.3 s'estudia la dependència d'aquestes propietats amb la temperatura.

En l'apartat 4.7 es descriu el dispositiu experimental que s'utilitza per mesurar la densitat, viscositat i tensió superficial. Finalment en l'apartat 4.8 es publiquen els resultats experimentals de la densitat, viscositat i tensió superficial i es comproven els paràmetres d'ajust per a cada una de les propietats.



Capítol 2 ACV de l'oli de colza

La colza és una planta oleaginosa la llavor de la qual conté entre un 35 i un 42% d'oli que es pot obtenir mitjançant el premsat. La utilització d'aquest oli com a carburant és una tecnologia que ja s'utilitza en altres països europeus com Alemanya i Dinamarca, degut principalment a dos factors: el gasoil agrícola està menys subvencionat i la conscienciació mediambiental d'aquest països és superior.

Per utilitzar l'oli de colza com a combustible, es necessita una petita modificació en el motor diesel. En aquest capítol es realitza una ACV comparativa de dos biocombustibles produïts a partir de llavor de colza cultivada en territori espanyol: l'oli de colza (OVC) i el biodièsel.

La diferència entre els dos combustibles avaluats ambientalment, és que l'oli de colza està produït a petita escala, i el biodièsel a gran escala. La producció de biocombustibles a gran escala té problemes ambientals i socials associats com la competència amb els aliments o els problemes originats per l'ús massiu de fertilitzants entre altres.



2.1 Estat de la qüestió

2.1.1 Introducció a l'anàlisi de cycle de vida (ACV)

L'ACV és una metodologia que permet identificar, quantificar i caracteritzar els diferents impactes ambientals associats a cada una de les etapes del cycle de vida d'un producte, procés o servei. Aquesta metodologia desenvolupada per la comunitat científica, és objectiva, transparent i rigorosa i està normalitzada per la norma ISO 14044 (2006).

L'ACV és un mètode objectiu d'avaluació de càrregues energètiques i ambientals, que identifica els materials i l'energia utilitzada en cada un dels processos que formen el cycle de vida del producte o servei. Aquest mètode permet avaluar tot el cycle de vida d'un producte, o una part d'aquest per tal de conèixer i/o millorar el comportament ambiental d'aquest del producte. Quan s'analitza tot el cycle de vida d'un producte es parla d'una anàlisi del bressol a la tomba, i quan s'analitza el producte fins la seva fabricació, sense tenir en compte l'ús, l'anàlisi s'anomena del bressol al carrer (figura 2.1).

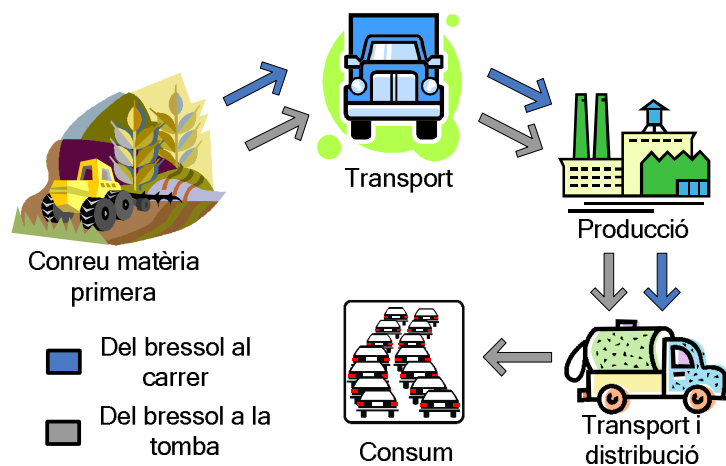


Figura 2.1 Exemple de les etapes de fabricació d'un biocarburant que es poden avaluar ambientalment mitjançant una anàlisi de cycle de vida.

L'ACV pot ajudar a identificar les etapes més contaminants dins d'un procés, així com també calcular indicadors per catalogar productes més o menys sostenibles ambientalment. Té aplicacions directes en el desenvolupament i millora de productes, planificació estratègica, desenvolupament de polítiques públiques, màrqueting i altres.



També és útil per comparar un o més productes que realitzen una mateixa funció. És molt utilitzat en l'ecodisseny (incorporació d'aspectes ambientals en el disseny d'un producte), ja que permet valorar materials alternatius, opcions d'envàs, de transport, diferents maneres de reciclar un producte, etc.

2.1.2 Etapes de l'ACV

Els estudis d'ACV consten de quatre fases que són: definició de l'objectiu i abast, inventari, avaluació dels impactes i interpretació. La figura 2.2 mostra les interaccions entre les diferents etapes que formen una ACV.

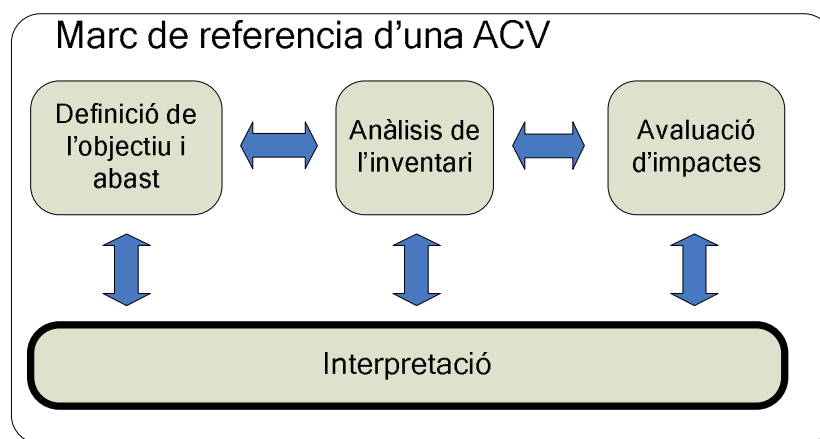


Figura 2.2 Etapes de l'anàlisi de cicle de vida segons la norma ISO 14044 (2006).

2.1.3 Descripció de les etapes d'una ACV

En aquest apartat es descriuen les quatre etapes que formen una ACV segons la norma ISO 14044 (2006).

- I. Definició de l'objectiu i abast:** En aquesta etapa s'explica de forma clara la finalitat de l'estudi i l'ús que s'en pretén donar. Com que una ACV pot ser molt extensa, en aquesta etapa també es defineix el nivell de detall fins on es vol arribar. El cicle de vida del producte, procés o servei, es divideix en processos o etapes per tal de poder treballar de forma esglaonada. Un element de referència molt important que es defineix en aquesta etapa és la unitat funcional. La unitat funcional és la referència necessària per comparar diferents sistemes sobre una mateixa base, ha d'estar ben definida i ha de ser mesurable.
- II. Anàlisi de l'inventari:** L'inventari és la fase on s'obtenen totes les dades (entrades i sortides) de cada un dels processos associats al cicle de vida del producte. Aquestes dades d'entrades i sortides aniran referides a la unitat funcional.



III. Avaluació d'impactes. La tercera etapa d'una ACV abans de la interpretació és l'avaluació d'impactes. L'objectiu d'aquesta fase és avaluar els impactes ambientals a partir dels resultats obtinguts a l'etapa de l'inventari. Existeixen multitud de mètodes per realitzar l'avaluació d'impactes, cadascun dels quals utilitza diferents sistemes i criteris a l'hora de quantificar els impactes. A la taula 2.1 es mostren les categories d'impacte més comunes en la majoria de mètodes d'avaluació d'impactes.

Taula 2.1. Categories d'impacte més comunes en una ACV.	
Categories d'impacte no toxicològiques	Unitat de mesura
Potencial d'acidificació (PA)	[kg SO ₂ -Equiv.]
Potencial d'eutrofització (PE)	[kg Fosfat-Equiv.]
Potencial d'escalfament global (PEG)	[kg CO ₂ -Equiv.]
Potencial d'esgotament de la capa d'ozó (PECO)	[kg R11-Equiv.]
Potencial de creació d'ozó troposfèric (PCOT)	[kg Etè-Equiv.]
Categories d'impacte toxicològiques	Unitat de mesura
Potencial d'ecotoxicitat en l'aigua dolça (PEAD)	[kg Fosfat.-Eq.]
Potencial d'ecotoxicitat en l'aigua marina (PEAM)	[kg DCB-Equiv.]
Potencial d'ecotoxicitat terrestre (PET)	[kg DCB-Equiv.]
Potencial de toxicitat humana (PTH)	[kg DCB-Equiv.]

IV. Interpretació. Aquesta és l'última etapa d'una ACV. L'objectiu principal és analitzar els resultats de l'etapa de l'inventari amb els resultats de l'etapa de l'avaluació d'impactes i obtenir uns resultats.

Els resultats han de ser coherents amb l'objectiu i l'abast definits a la primera etapa, i s'ha d'arribar a conclusions que expliquin i proporcionin recomanacions. Els resultats d'una ACV poden variar en funció dels criteris escollits en les diferents etapes. Per tant és molt important que els resultats de les etapes es mostrin en l'informe conjuntament amb la discussió dels criteris escollits en cada un dels casos.

2.1.4 Estudis d'ACV de biocarburants

Existeixen nombrosos estudis d'ACV publicats per organismes oficials, alguns d'aquests publicats en revistes científiques. En aquest apartat es citen les principals ACV de biocarburants i carburants publicats en els últims anys a diferents països i que serveixen de referència en aquest estudi.



I. Análisis de Ciclo de Vida Comparativo del Biodiésel y del Diésel, Espanya

2006. Estudi on es compara el biodièsel amb el dièsel. El biodièsel està fabricat a partir d'olis vegetals crus provinents del "mix espanyol" de l'any 2006 (25% colza Francesa, 40% soja d'EEUU, 25% palma de Malàisia, 10% gira-sol d'Espanya) o d'olis reciclats. En l'estudi s'analitzen 6 sistemes que són els següents:

- Barreja de biodièsel (provinent d'oli vegetal cru) al 5% amb 95% de gasoil comparat amb 100% de gasoil.
- Barreja de biodièsel (provinent d'oli vegetal cru) al 10% amb 90% de gasoil comparat amb 100% gasoil.
- Biodièsel (provinent d'oli vegetal cru) comparat amb 100% de gasoil.
- Barreja de biodièsel (provinent d'olis utilitzats) al 5% amb 95% de gasoil comparat amb 100% de gasoil.
- Barreja de biodièsel (provinent d'olis utilitzats) al 10% amb 90% de gasoil comparat amb 100% de gasoil.
- Biodièsel (provinent d'olis utilitzats) comparat amb 100% de gasoil.

Es comparen entre si cada un dels sis sistemes, utilitzant com a indicadors el consum d'energia i les emissions de gasos d'efecte hivernacle (GEH). Com a resultats de l'ACV en emissions de CO₂, els casos més favorables són 100% de biodièsel provinent d'oli reciclat (20 g CO₂/km) i 100% de biodièsel provinent d'olis crus (70 g CO₂/km). La resta de casos es situen per sobre aquest valors, concretament entre 145 g-160 g CO₂/km (Lechón *et al.* 2009).

II. Environmental and economic integrated assessment of local energy crops

production in southern europe. Espanya 2009. Aquest treball forma part d'una tesi doctoral, on es realitza una avaluació integrada de diferents cultius energètics que són la *Brassica carinata* (colza), *Populus spp* (pollancre) i la *Brassica napus* (colza).

En una part de la tesi hi ha una ACV on es compara el biodièsel fabricat a partir de llavor de colza cultivada en condicions climàtiques diferents amb el gasoil. Els objectius són determinar els punts del procés que tenen major impacte i possibles mesures de millora mediambiental. L'escenari que es planteja és regional/nacional i la unitat funcional escollida és un 1 kg de biodièsel i 0,87 kg pel cas del gasoil.



Com a resultats cita que el balanç energètic dels dos combustibles és favorable al biodièsel. Respecte la climatologia cita que la producció de biodièsel és ambientalment favorable en condicions climàtiques on hi hagin produccions de llavor de colza per sobre $2000 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, contràriament, en zones on les produccions siguin de menys de $1250 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ el biodièsel no és favorable ni energèticament ni ambientalment. (Martínez 2009)

- III. Ganzheitliche Systemanalyse für die Erzeugung und Anwendung von Biodiesel und Naturdiesel im Verkehrssektor, Alemanya 2000.** Aquesta Aquest ACV té la peculiaritat que compara directament l'oli de colza refinat amb biodièsel fabricat a partir d'oli de colza i gasoil. La colza prové d'Alemanya. Les emissions de CO_2 resultants pels tres casos són: $90 \text{ g CO}_2/\text{km}$ pel cas de l'oli de colza refinat, $105 \text{ g CO}_2/\text{km}$ pel cas del biodièsel i $165 \text{ g CO}_2/\text{km}$ pel gasoil (Wagner *et al.* 2000).
- IV. Participative LCA on biofuels, Països Baixos 2006.** El seu objectiu és comparar diferents biocombustibles procedents de la biomassa, entre ells la colza, comparat amb combustibles del petroli. Compara el biodièsel de l'oli de colza amb el dièsel. L'origen de la colza és un 75% europea i la resta de fora d'Europa. Té en compte la procedència de la matèria primera per assignar les càrregues ambientals de fertilitzants i pesticides de cada país. Destaca de forma general que el biodièsel és millor que el dièsel en un 57%, i que en la producció de la matèria primera un 80% de les emissions són degudes als fertilitzants (MEA 2006).
- V. Life cycle assessment of rapeseed oil, rape methyl ester and ethanol as fuels, Suècia 2004.** Aquesta ACV compara els beneficis ambientals de produir a petita escala, mitjana escala i gran escala tres biocombustibles: oli de colza, biodièsel de colza i etanol. També compara els beneficis ambientals de produir cada un dels biocombustibles vers els altres dos. Conclou que la diferència de beneficis ambientals entre produir aquests biocombustibles a petita, mitjana i gran escala és negligible, especialment per l'oli de colza i el biodièsel. Això és degut a que el procés que té més càrregues ambientals és el cultiu i aquest és igual pels tres casos (Bernesson *et al.* 2004).
- VI. Life cycle assessment of rapeseed oil and palm oil, Dinamarca 2007.** Aquesta ACV és un dels estudis més extensos. Forma part d'una tesi doctoral i de 5 articles publicats en revistes científiques. L'estudi compara l'oli de palma procedent de Malàisia i Indonèsia amb l'oli de colza d'Europa.



L'autor compara aquests olis principalment per dos motius: perquè són els més utilitzats a Europa i perquè permeten comparar una producció local amb una producció global. L'estudi analitza diferents escenaris i conclou que per les categories acidificació, eutrofització, reducció de la capa d'ozó i contaminació fotoquímica de l'aire, l'oli de palma és millor que el de colza. Per la resta de categories els resultats depenen dels escenaris escollits (Schmidt 2007).

VII. Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus. Estats Units (1998). ACV realitzada pel departament d'agricultura i energia dels EEUU, és un dels primers estudis d'ACV fets sobre **biocombustibles** i citat en nombrosos articles. L'ACV compara el dièsel amb biodièsel procedent d'oli de soja en un autobús urbà. L'article compara tres possibilitat:

- 100% gasoil (dièsel)
- 80% gasoil – 20% biodièsel. (B20)
- 100 biodièsel. (B100)

Els resultats destaquen un estalvi del 16% de CO₂ quan s'utilitza B20 respecte el gasoil i del 79 % quan s'utilitza B100. La procedència de les matèries primeres d'aquesta ACV són: cru internacional refinat a EEUU pel cas del gasoil i oli de soja nacional cultivada a 14 estats diferents (Sheehan *et al.* 1998).

2.1.5 Resum de les diferents ACVs de biocarburants

Els diferents estudis mostren que cada país ha anat realitzant les seves ACV per tal d'analitzar els impactes ambientals que l'ús de carburants produeix en el medi. No totes les ACV han estat incentivades per organismes governamentals.

En totes les ACV és després que el major impacte és el cultiu de la matèria primera, però que aquestes dades varien en funció de la zona de cultiu. No es tenen els mateixos impactes per un cultiu o un altre, o bé si és cultivat en una zona o en una altra del planeta. Per tant, és important tenir en compte els impactes ambientals de cada una de les matèries primeres cultivades als diferents països, per poder avaluar i comparar els impactes ambientals. És per això que és interessant fer l'estudi que es planteja en aquesta tesi considerant el cultiu de colza en una zona mediterrània de secà, ja que hi ha molts paràmetres diferents respecte al que hi ha publicat a la bibliografia.

2.2 Avaluació ambiental de l'oli de colza com a combustible.

2.2.1 Definició objectiu i abast de l'ACV

L'objectiu d'aquesta part de la tesi és realitzar una ACV comparativa entre dos sistemes, l'OVC de colza fabricat a petita escala i utilitzat directament com a combustible en front al biodièsel produït a nivell industrial a partir d'aquest oli de colza. L'àmbit de l'estudi seleccionat és el territori espanyol. El software seleccionat per desenvolupar aquesta ACV és el programa GaBi 4 de PE International (GABI 2011).

L'OVC fabricat a petita escala té l'avantatge que el seu procés de fabricació és més simple, no genera tants coproductes en comparació amb el biodièsel i es pot aconseguir un cycle tancat d'ús de matèries primeres i subproductes en el mateix territori. En aquesta ACV la unitat funcional és un quilòmetre recorregut per un camió de 14,7 t equipat amb un motor dièsel d'una potència de 335 kW. El factor de càrrega considerat és el mitjà europeu (85%). El camió compleix la normativa d'emissions Euro IV. Aquesta unitat funcional permet comparar de forma senzilla les emissions d'un tipus de carburant respecte d'un altre.

Els límits del sistema determinen quins processos ha d'incloure l'ACV i amb quin nivell de detall. Els límits d'aquesta ACV són l'ús d'oli de colza i de biodièsel produïts a Espanya amb llavor de colza d'aquest mateix país. Cal fer esment que en la fabricació de biodièsel hi ha matèries primeres que provenen de fora d'aquests límits. Els processos analitzats en l'ACV es mostren a la figura 2.3.

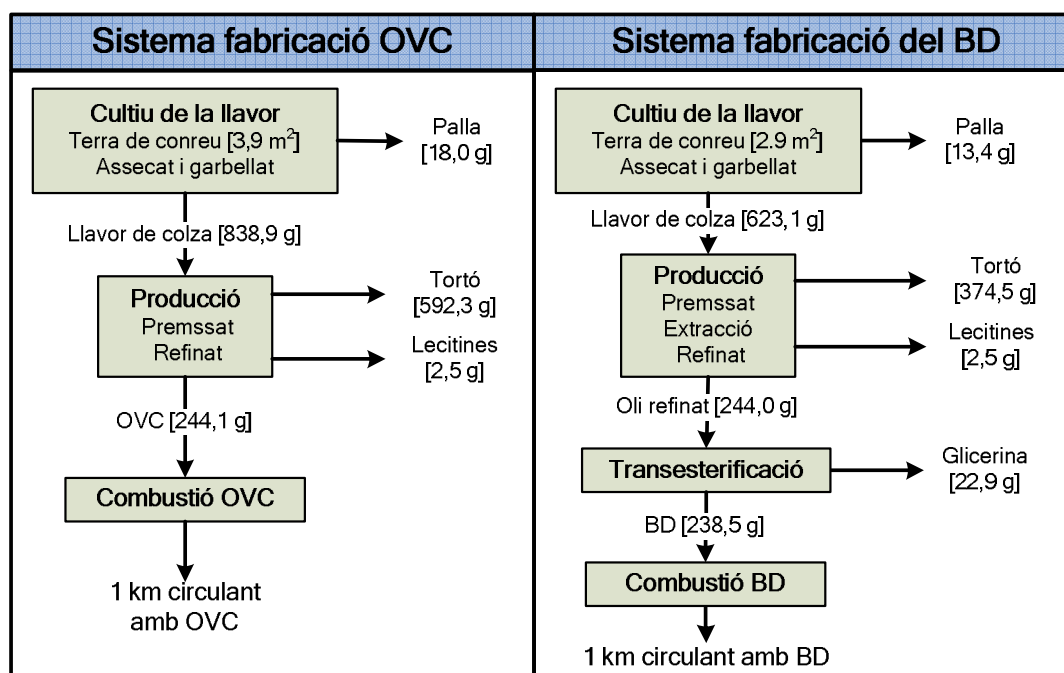


Figura 2.3. Límits de l'ACV considerats amb les corresponents entrades i sortides.



2.2.2 Assignació de càrregues

L'assignació de càrregues en una ACV és el procés pel qual es reparteixen les càrregues ambientals entre els diferents coproductes que es generen en un mateix procés.

En els processos de fabricació de l'OVC i el biodièsel hi ha uns coproductes que són comuns dels dos sistemes: palla, sorra, lecitines i tortó. El més important pel referent a pes i valor econòmic és el tortó. Per tant és l'únic al que se li assignen unes càrregues ambientals traient-les de l'oli.

En els dos processos estudiats (OVC i BD) s'obté tortó, però amb diferent contingut d'oli. Això passa perquè en el cas de l'oli utilitzat per produir biodièsel hi ha un procés d'extracció amb hexà (més intensiu que el premsat de l'OVC) que fa que l'extracció tingui un rendiment en oli més elevat. Les càrregues ambientals del procés s'han de repartir entre els dos productes obtinguts: l'oli i el tortó. Aquest repartiment s'hauria de fer utilitzant el criteri de causalitat, tal i com aconsella la norma ISO14044 (2006). Si això no és possible s'ha de fer pel sistema que més s'adeqüi a la causa: massa, preu o altres. A continuació es discuteixen tres possibles assignacions.(veure Taula 2.2)

- I. **Assignació per massa.** L'assignació per massa es calcula directament ponderant les càrregues ambientals en funció de la massa obtinguda de cada un dels productes. En aquest cas aquesta assignació no és justa, ja que el tortó rep gran part de les càrregues ambientals, un 70,6% pel cas de l'OVC i un 60,1% pel cas del biodièsel. Aquests resultats no reflecteixen la causalitat real, ja que el tortó rep la majoria de càrregues ambientals quan l'objecte de fabricació és l'oli.
- II. **Assignació per preu.** L'assignació per preu s'obté ponderant cada un dels productes obtinguts en funció del seu valor econòmic. En aquest cas s'utilitzen preus de cooperatives locals i de mercats internacionals de juny del 2009 (FAO 2009). L'inconvenient d'aquesta assignació és l'elevada fluctuació de preus dels derivats de la llavor de colza. Aquesta fluctuació afecta també altres productes agrícoles, perquè els preus del petroli afecten els costos de l'agricultura (Thomson *et al.* 2009). Els resultats de l'assignació per preu atribueixen al tortó un 37,5% de les càrregues ambientals pel cas de l'OVC i un 27,4% pel cas del BD.
- III. **Assignació per energies.** L'assignació per energies es realitza assignant a cada producte les càrregues ambientals en funció de l'energia que se n'obté del



seu ús. Pel cas de l'oli s'utilitza el poder calorífic inferior (PCI) ja que es destina a combustió en un motor dièsel, i pel cas del tortó s'empra el valor de l'energia metabolitzable (EM) ja que es destina a consum animal. L'EM indica la quantitat d'energia de l'aliment que pot utilitzar l'animal, i és la unitat recomanada per analitzar el contingut energètic dels aliments destinats a alimentació animal (Case *et al.* 2000). Cada aliment tindrà un valor diferent de l'EM en funció de l'animal considerat. En aquest estudi s'utilitzen els valors de l'EM dels porcs, ja que és l'animal més comú a la zona d'estudi. (INE 2009)

L'assignació es fa utilitzant els valors següents: PCI de l'oli com a combustible 37,62, MJ/kg, EM per l'oli de colza i farina de colza pel cas dels porcs, 33,65 MJ/kg i 11,07 MJ/kg respectivament. (Altin *et al.* 2001; FEDNA 2009). A partir del PCI i de l'EM, i de les proporcions d'oli en el tortó detallades a l'apartat 2.2.3 es calcula l'EM obtinguda del tortó en el procés de l'OVC (15,11 MJ/kg) i del BD (11,87 MJ/kg).

2.2.3 Assignació de càrregues per energies

Després d'analitzar les tres opcions d'assignació de càrregues, en aquesta ACV es fa una assignació per energies ja que és la que millor representa el criteri de causalitat. La taula 2.2 mostra les càrregues ambientals assignades a cada producte amb els diferents mètodes d'assignació explicats en aquest apartat.

Taula 2.2. Taula d'assignacions de càrregues per massa, preu i energies.			
		Procés fabricació OVC	Procés fabricació BD
		[%]	[%]
Assignació per massa.	Oli	29,4	39,9
	Tortó	70,6	60,1
Assignació per preu ^a .	Oli	62,5	72,6
	Tortó	37,5	27,4
Assignació per energia^b.	Oli	50,9	67,8
	Tortó	49,1	32,2

^a(FAO 2009) ^b(Altin *et al.* 2001; FEDNA 2009)

En el procés de fabricació del biodièsel a part dels coproductes esmentats, (palla, sorra, lecitines i tortó) també es produeix glicerina, que s'obté de la reacció de transesterificació de l'oli. Actualment i d'acord amb Galan *et al.* (2009), l'augment de la producció de biodièsel ha saturat el mercat de la glicerina, passant aquesta a ser un residu més que un coproducte. Per aquest motiu no se li assignen càrregues ambientals.



2.2.4 Anàlisi de l'inventari

En aquest apartat es descriuen els processos de fabricació i consum de l'oli de colza i del biodièsel. Com que els dos combustibles tenen processos de fabricació comuns, aquests es descriuen de forma conjunta.

I. Cultiu de la llavor (OVC i BD). El procés del cultiu inclou tots els consums i emissions associats al conreu de la llavor de colza. Les etapes que inclou aquest procés són:

- Consums de les feines del conreu de la llavor.
- Fabricació i aplicació de fertilitzants.
- Fabricació i aplicació de pesticides.
- Cultiu de la pròpia llavor.
- Assecat i garbellat.

En aquest procés queden excloses les càrregues ambientals generades per la producció de maquinària agrícola i les infraestructures, ja que la seva contribució al balanç total és inferior a l'1 %. (Shehaan *et al.* 1998). La taula 2.3 mostra les entrades i sortides d'aquest procés. Les dades provenen de cooperatives locals i petits productors de Catalunya. Aquesta comunitat és la que cultiva més colza de tot l'estat espanyol segons l'anuari d'estadística agroalimentari i pesquer publicat pel Ministeri de Medi Ambient (AEAP 2008).

Entrades		
Treballs tractor agrícola	1,5	h
Alachlor (agent herbicida)	2	kg
Nitrat amoni (fertilitzant)	109	kg
Carbofuran (agent insecticida)	3	kg
NPK 15-15-15 (fertilitzant)	150	kg
Clorur de potassi (fertilitzant, 60% K ₂ O)	334	kg
Llavors de colza	3,5	kg
Sortides		
Llavors de colza (12,5% H ₂ O, 2% palla)	2300	kg
Amoníac (emissions a l'aire)	8,18	kg
Òxids de nitrogen NO _x (emissions a l'aire)	0,46	kg
Òxids nitrosos N ₂ O (emissions a l'aire)	4,64	kg
Fòsfor (emissions a l'aigua dolça)	0,01	kg

A la major part de les zones on es cultiva la llavor de colza, la palla que genera la planta es deixa al camp com a fertilitzant, per tant la palla es comptabilitza com un coproducte utilitzat com a fertilitzant pel proper any.



Un dels impactes més importants en la majoria de conreus són les emissions de N_2O del sòl agrícola. Segons Li *et al.* (2008), les emissions d'òxids nitrosos són una part molt important del total d'emissions de gasos d'efecte hivernacle. Aquestes emissions depenen molt de variables com la humitat i la temperatura del terreny, la pluviometria i el mètode d'aplicació del fertilitzant.

Això fa que el valor calculat tingui una incertesa molt gran i una influència molt elevada en els resultats finals. Per determinar aquest valor s'ha utilitzat el mètode de l'IPCC (2006). El mètode de l'IPCC pel càlcul del N_2O emès té en compte els factors que afecten més aquestes emissions classificant-les en emissions directes i indirectes. La primera té en compte el tipus de sòl, la quantitat de fertilitzants en base a unitats de nitrogen aplicat i el romanent després de la collita. Les emissions indirectes comptabilitzen la volatilització i la lixiviació. El factor de les emissions directes degudes a l'aplicació de fertilitzants és de l'1% del nitrogen aplicat. Aquest valor té un rang d'incertesa molt elevat i és discutit per varis autors com Crutzen *et al.* (2007) i Reijnders *et al.* (2006).

- II. Garbellat i assecat (OVC i BD).** El garbellat és el procés pel qual es separen les llavors de les impureses del camp (terra i pedres). Normalment acostumen a ser restes de plantes i pedres que representen un 2% del pes total processat. Aquesta etapa és la mateixa tant en el procés del l'oli de colza com en el del biodièsel i les dades s'han obtingut d'una planta espanyola de fabricació d'oli de colza (Garcia 2009).

L'etapa d'assecat es realitza per disminuir el contingut d'aigua que conté la llavor. Inicialment conté una humitat mitjana del 13% i és assecada fins a una humitat del 8,5%. Aquest procés es realitza per evitar processos de fermentació en l'emmagatzematge i deixar la llavor a la humitat òptima pel procés de premsat. Per assecat un quilo de llavor són necessari 0,372 MJ d'energia tèrmica i 0,023 MJ d'energia elèctrica.

- III. Premsat i extracció (OVC i BD).** El procés d'obtenció d'oli per premsat és diferent segons si es destina a la fabricació d'OVC o de biodièsel com es veu a la Fig. 2.4. La diferència rau en que la fabricació d'OVC es fa a petita escala i no s'utilitza extracció amb hexà. Això provoca que el premsat sigui menys efectiu quedant més oli en el tortó, L'eficiència d'extracció d'oli de la llavor és aproximadament del 70% quan no s'utilitza hexà. En el cas del premsat de l'oli pel sistema de l'OVC tot el consum energètic és elèctric, ja que sols utilitzem una premsa i filtres. Aquest consum és de 0,33MJ/kg d'oli extret (Garcia 2009).

La llavor de colza destinada a produir biodièsel, es sotmet a un procés de premsat i després un procés d'extracció amb hexà. Aquest és el procés més utilitzat per extreure l'oli de colza a nivell industrial. El rendiment de l'extracció d'oli amb aquest mètode és del 95% i el consums energètics són: 1,79MJ/kg d'oli extret d'energia tèrmica (gas natural) i 0,30MJ/kg d'oli extret d'energia elèctrica (Braack 2009; Bosquet 2009; Lechon *et al.* 2006). A la taula 2.4 es mostren els consums per obtenir un 1kg d'oli premsat en el cas de l'OVC i en el cas del BD.

Taula 2.4. Consums de l'etapa del premsat i extracció. Dades per obtenir un 1 kg d'oli premsat.			
	Unitats	OVC	BD
Llavor de colza	kg	3,4	2,5
Energia elèctrica	MJ	0,33	0,3
Gas Natural	MJ	---	1,79
Hexà	kg	---	0,003
Aigua	kg	0,02	0,5

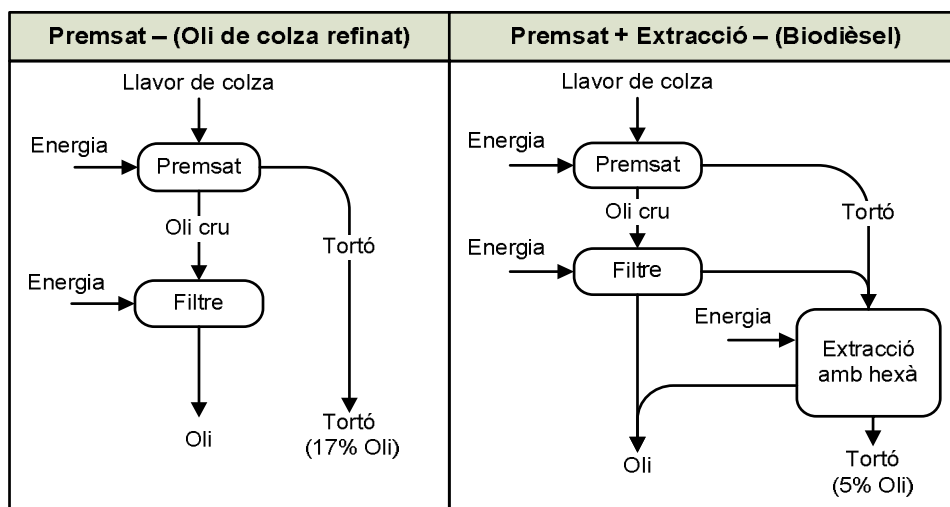


Figura 2.4. Etapa d'obtenció de l'oli pel cas de l'oli de colza refinat i del biodièsel.

IV. Refinat (OVC i BD). El refinat de l'oli és un procés que inclou diverses etapes tal i com mostra la figura 2.5. Pel cas de l'OVC l'objectiu principal és eliminar les gomes i el contingut en fòsfor. Les gomes tenen el problema que es dipositen a les parets de la cambra de combustió, formant capes fines de dipòsits que redueixen el diàmetre del cilindre.

A l'eliminar les gomes durant el procés de refinat també es redueix el contingut en fòsfor, que és un paràmetre crític per complir la norma DIN 51605 (2010). Aquesta norma és l'única existent per l'ús de l'OVC de colza com a carburant.

El procés de refinat de l'OVC consisteix a barrejar l'oli amb una petita porció d'aigua. D'aquesta manera es fa reaccionar l'aigua amb els fosfolípids hidratables de l'oli que després s'eliminen per centrifugació. D'aquesta manera s'eliminen les gomes de l'oli. Després d'aquesta etapa l'oli s'asseca per eliminar l'aigua restant.

En el cas del refinat de l'oli destinat al biodièsel, l'objectiu principal és convertir els fosfolípids no hidratables en hidratables mitjançant l'addició d'àcid fosfòric i la neutralització dels àcids grassos lliures amb una base forta (hidròxid de sodi). D'aquesta manera també s'eliminen els sabons i fosfolípids hidratats mitjançant rentat i centrifugació. En l'etapa de blanqueig s'utilitzen absorbents (terres activades) per eliminar les restes de sabó i metalls pesants.

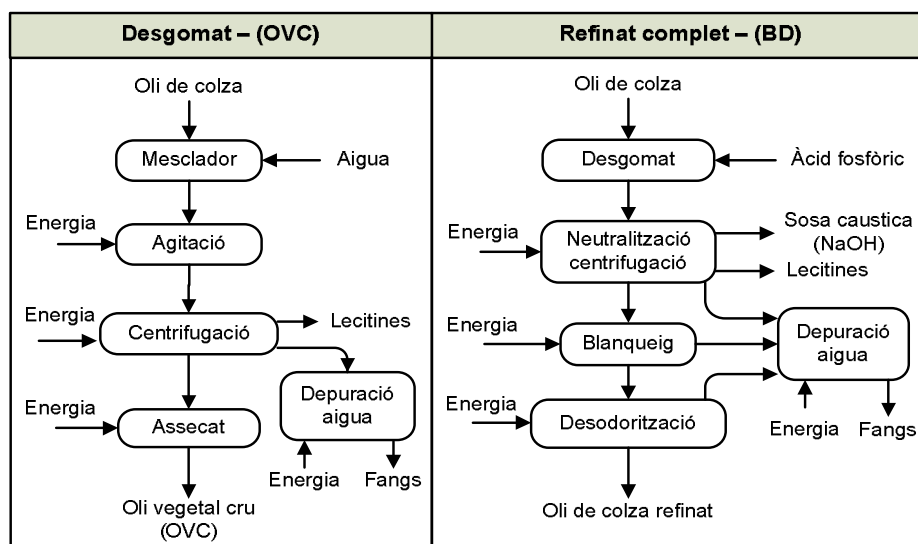


Figura 2.5. Esquema de l'etapa del refinat pel cas de l'OVC i del biodièsel.

A la taula 2.5 és mostren els consums energètics i de matèries primeres del procés de refinat. Les dades provenen d'estudis i empreses dedicades al refinat d'olis (Lechon et al. 2009, LIPSA 2009). En aquest procés el sistema de producció del BD té un major consum d'energia elèctrica, ja que està format per més etapes que el de producció de l'OVC. De totes maneres, els consums energètics dels dos sistemes es consideren iguals perquè la producció de BD – tot i constar de més etapes- es fa a gran escala utilitzant processos industrials més eficients que en el cas de l'OVC.

**Taula 2.5. Consums de l'etapa de refinat. Dades per obtenir un 1 kg d'oli refinat.**

	Unitats	OVC	BD
Oli de colza premsat	kg	1,0	1,0
Energia elèctrica	MJ	0,1	0,1
Gas Natural	MJ	---	0,4
Nitrat Amònic (solució del 52%)	kg	---	0,0008
Hidròxid sòdic (100%; sosa càustica)	kg	---	0,0053
Aigua	kg	0,02	0,3

V. Transesterificació (BD). El procés de transesterificació és la reacció que converteix els triglicèrids de l'oli vegetal en ésters metàlics (biodièsel). Actualment existeixen diversos processos industrials dur-la a terme.

En aquesta ACV s'escull el procés de transesterificació base-base, que utilitza el metanol en presència d'hidròxid sòdic com a catalitzador. Aquest és el mètode més aplicat industrialment tal i com citen els autors Ma i Hanna. (1999) i Meher *et al.* (2006).

La reacció de transesterificació es produeix en dues fases: en la primera fase del procés es forma metòxid de sodi ($\text{Na}^+ \text{CH}_3\text{O}^-$) barrejant hidròxid sòdic i metanol. En la segona fase es barreja el metòxid de sodi amb l'oli. El metòxid de sodi trenca les unions de la molècula de l'oli, alliberant glicerina i àcids grassos. Aquests últims s'uneixen al metanol formant una barreja d'ésters metàlics (biodièsel) i sabó. Els principals consums de l'etapa de transesterificació utilitzats en aquesta ACV es mostren a la taula 2.6.

Taula 2.6. Consums del procés de transesterificació, dades per obtenir 1 kg de BD.

	Unitats	BD
Oli de colza	kg	1,0
Energia elèctrica	MJ	0,06
Gas natural	MJ	1,4
Metanol	kg	0,1
Àcid hidroclorhídric	kg	0,01
Aigua	kg	0,4

VI. Combustió en un motor dièsel (OVC i BD). L'últim procés de l'ACV és el consum del biocombustible en un camió d'11,4 t amb un factor de càrrega del 85% (factor de càrrega mitjà europeu). Per tal de complir la normativa vigent d'emissions EURO IV, és necessari que el camió estigui equipat amb un reductor catalític selectiu (SCR) a la sortida de fums del vehicle per reduir les emissions.



Aquest catalitzador funciona injectant una solució d'urea en els gasos de combustió, reduint una part dels NO_x emesos a N_2 i H_2O (Klingstedt *et al.* 2006). En aquest estudi s'ha tingut en compte la fabricació de l'urea i el seu consum en el camió, aproximadament un 4.14% en volum del combustible consumit. Les dades de fabricació d'urea han estat extretes d'un fabricant (BLUECAT 2009).

Les emissions de CO_2 del camió no s'han tingut en compte, ja que es compensen amb la quantitat absorbida d'aquest gas en el creixement de la planta de colza (Gasol *et al.* 2009).

Les emissions de SO_2 es consideren nul·les en el cas de l'OVC degut al seu baix contingut en sofre (Vaitilingom *et al.* 1997). Les emissions de CO, HC, NO_x i PM s'han ponderat aplicant un factor de proporcionalitat entre el dièsel, l'OVC i el BD. Aquests factors s'han extret dels resultats dels estudis experimentals realitzats per Soltic *et al.* (2009). Aquests factors són la relació que hi ha entre les emissions de diferents combustibles d'un camió equipat amb un motor de 335 kW.

Els valors de les emissions considerats en aquest estudi es mostren a la taula 2.7. Les emissions de CO i NO_x de l'OVC són lleugerament més elevades que les del BD, d'acord amb els estudis experimentals de Soltic *et al.* (2009). Aquesta diferència es podria reduir si s'ajustessin alguns paràmetres del motor dièsel funcionant amb OVC.

Taula 2.7 Emissions del camió, en recórrer 1 km amb un factor de càrrega del 85%.

	OVC	BD
	g/km	g/km
CO	0.444	0.395
HC	0.161	0.201
NO_x	4468	4102
PM	0.026	0.035

2.3 Avaluació d'impactes.

En aquest apartat s'avaluen els diferents impactes que genera cada un dels combustibles. Aquests es classifiquen en categories toxicològiques i categories no toxicològiques.

Per avaluar les categories no toxicològiques s'utilitza el mètode del CML de l'Institut de Ciències Ambientals de la Universitat de Leiden. Segons diversos autors aquest mètode és el que genera més consens internacional i evita subjectivitats (Gasol *et al.* 2007; Martinez *et al.* 2008; Guineé *et al.* 2001). Les categories no toxicològiques



avaluades són: potencial d'acidificació (PA), potencial d'eutrofització (PE), potencial d'escalfament global (PEG), potencial d'esgotament de la capa d'ozó (PECO) i potencial de creació d'ozó troposfèric (PCOT).

Les categories toxicològiques s'avaluen utilitzant les metodologies, els del CML i els de l'EDIP. El mètode de l'EDIP va ser desenvolupat per l'Institut de Desenvolupament de Producte de la Universitat Tècnica de Dinamarca i cobreix gairebé tots els impactes relacionats amb les emissions, els impactes ambientals i l'ús dels recursos (Wenzel et al. 1997). S'utilitzen dos mètodes perquè en les categories toxicològiques no hi ha un consens internacional clar. Els resultats es mostren agrupats d'acord amb l'objectiu de l'afectació (aigua, aire, sòl i éssers humans).

2.4 Resultats i discussió

Els resultats que es presenten a continuació estan ordenats segons les categories d'impacte no toxicològiques i toxicològiques. Els diferents processos que forma cada un dels sistemes analitzats (OVC i BD) es mostren en els gràfics de resultats d'aquest apartat. Aquests estan ordenats de la manera següent:

- Cultiu: etapa que inclou tot el procés de conreu de la llavor més el garbellat i assecat.
- Producció: etapes de premsat, desgomat pel cas de l'OVC i refinat pel cas de l'oli destinat a produir biodièsel.
- Transesterificació: aquesta etapa només la trobem en el procés de biodièsel.
- Combustió: inclou tots els impactes deguts a la combustió del biocarburant dins un motor dièsel.

Observant els gràfics de la figura 2.6 i 2.7, es desprèn que en la majoria de les categories d'impacte l'OVC és millor que el BD. Tot i així en algunes categories els resultats són força igualats i és necessari una anàlisi en profunditat per estudiar cada una de les categories i extreure'n conclusions.

2.4.1 Categories no toxicològiques

- I. **Potencial d'acidificació (PA).** L'acidificació consisteix en el retorn dels òxids de sofre i nitrogen emesos a l'atmosfera en forma d'àcids sobre la superfície terrestre. Aquesta categoria depèn molt de la capacitat de neutralitzar que tingui el medi on es dipositen els contaminants.

Els processos que més intervenen en les emissions d'aquesta categoria són els NO_x emesos pel tub d'escapament i les emissions de N_2O del conreu de la llavor



de colza. Com es veu a la figura 2.6, les emissions del tub d'escapament del camió representen un 53,1% i un 50,0% de les emissions d'oli i biodièsel, respectivament.

Entre aquestes emissions la que té un major impacte són els òxids de nitrogen (NO_x) que representen un 99,7% per l'OVC i un 99,5% pel BD. El conreu de la llavor afecta en diferents processos com són la fabricació de fertilitzats i pesticides, el combustible per les feines del camp i les emissions que desprenen les terres del cultiu. De tots aquests processos les emissions de les terres de conreu per l'OVC i BD representen un 90,1% del procés de conreu.

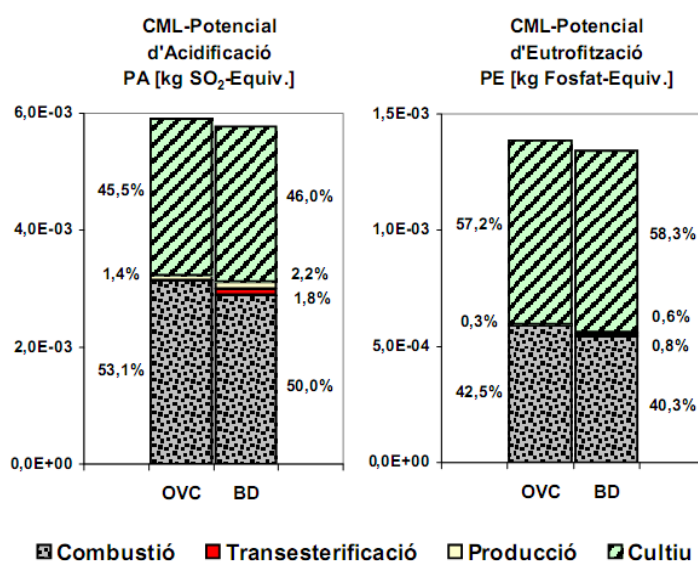


Figura 2.6. Categories no toxicològiques del potencial d'acidificació i d'eutrofització.

- II. Potencial d'eutrofització (PE).** L'excés de nutrients a l'aigua provoca un augment de la matèria orgànica, la qual cosa redueix l'oxigen dissolt en l'aigua i per tant la vida de les espècies vegetals i animals. Aquest fenomen s'anomena eutrofització.

Com succeeix en la categoria del PA, dins aquesta categoria les etapes amb més contribució són el cultiu i la combustió. Aquestes representen la major part dels impactes ambientals, tal i com mostra la figura 2.6. Dins d'aquesta categoria cal assenyalar que les emissions de N_2O que desprenen els fertilitzants en el cultiu de la llavor representen un 88,9% de l'impacte total del procés de cultiu. Pel que fa a les emissions en el procés de combustió, els NO_x representen un 98,4% en el cas de l'OVC i un 98,4% pel cas del BD.



III. Potencial d'escalfament global (PEG). El potencial d'escalfament global és una mesura quantitativa on es determina una massa equivalent de gas d'efecte hivernacle que contribueix a l'escalfament global.

El PEG es mesura en unitats de massa equivalents de diòxid de carboni. El diòxid de carboni i altres gasos d'efecte hivernacle s'acumulen a l'atmosfera, creant una barrera que absorbeix la radiació infraroja que emet la Terra com a conseqüència dels rajos del Sol. Això provoca l'escalfament de la superfície terrestre transformant el clima.

La part del cultiu de la colza tal i com han citat altres autors com Li *et al.* (2008), representa l'impacte més elevat d'aquesta categoria. En aquesta ACV, dins del cultiu de la llavor, les emissions de N₂O del camp representen un 69,4% de les emissions del PEG pels casos de l'OVC i BD. A causa de l'assignació de càrregues per energies entre l'oli i tortó, el valor del conreu de l'OVC és inferior que el BD, tal i com es veu a la figura 2.7.

La resta de diferències són en el procés de producció, ja que el refinat i la transesterificació pel cas del biodièsel són processos que requereixen més energia que prové de combustibles fòssils (gasoil i gas natural), cosa que no succeeix en el cas de l'OVC.

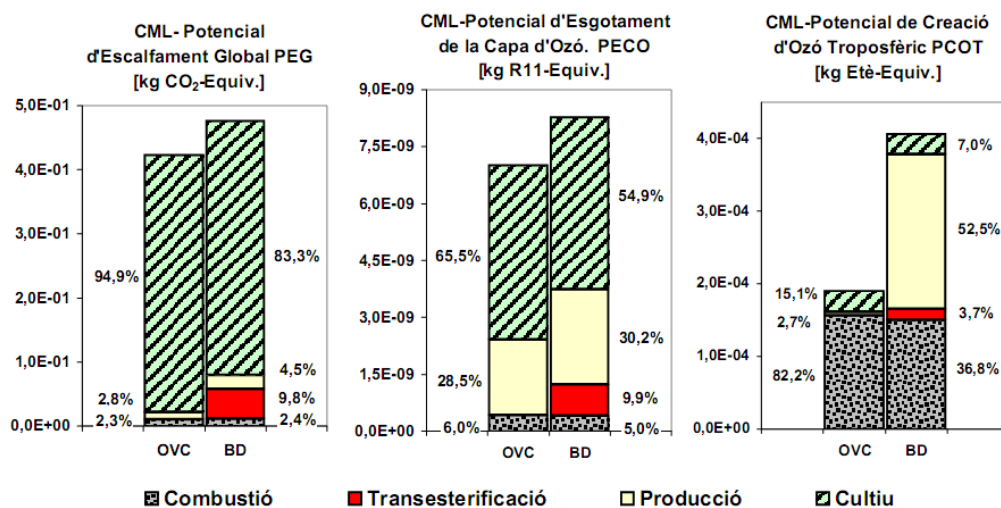


Figura 2.7. Gràfic on es mostren les categories no toxicològiques del potencial d'escalfament global, reducció de la capa d'ozó i contaminació fotoquímica.

IV. Potencial d'esgotament de la capa d'ozó (PECO). En aquesta categoria s'analitzen els gasos que afecten a la destrucció de la capa d'ozó. Tal i com es pot veure al gràfic de la figura 2.7, les etapes que més afecten a la capa d'ozó són els processos de cultiu i producció del biocombustible.



En el cas de l'OVC, la producció de l'oli representa un 18,7% i el refinat un 9,8% del total de les emissions. Pel biodièsel el procés de premsat i extracció representen un 21,3% i el refinat un 8,9% del total d'emissions. Les principals emissions d'aquests processos són provocades pel consum elèctric.

- V. Potencial de creació d'ozó troposfèric (PCOT).** La contaminació fotoquímica es produeix quan reaccionen entre si els òxids de nitrogen, els hidrocarburs i l'oxigen junt amb la radiació ultraviolada del Sol. Aquesta contaminació és típica en les grans ciutats dels països industrialitzats i es veu afavorida pels anticiclons estacionaris i vents dèbils que dificulten la dispersió (Ras *et al.* 2009).

La major contribució en la categoria del POCT és l'ús d'hexà durant la producció de BD. Aquesta emissió representa el 96,6% del procés de producció de BD. Les emissions dels vehicles és el segon contribuent més important dins aquesta categoria d'impacte amb una taxa considerablement més elevada del 82,2% en el cas de l'OVC i del 36,8% pel BD.

2.4.2 Categories toxicològiques

Les categories toxicològiques han estat analitzades utilitzant els mètodes del CML i l'EDIP. S'utilitzen els dos perquè no existeix un consens clar sobre la utilització de les categories toxicològiques.

La toxicitat d'una substància depèn de la naturalesa pròpia i del tipus d'exposició. Les categories toxicològiques d'aquest apartat estan agrupades en tres blocs: categories relacionades amb la toxicitat a l'aigua, la toxicitat al sòl i la toxicitat humana. Cal tenir en compte que els mètodes del CML i l'EDIP calculen les categories amb diferents unitats.

- I. Categories d'impacte relacionades amb l'aigua.** En aquest apartat s'analitzen quatre categories, dues del mètode del CML (potencial d'ecotoxicitat de l'aigua dolça, PEAD i potencial d'ecotoxicitat de l'aigua marina, PEAM), i dues del mètode de l'EDIP (ecotoxicitat crònica de l'aigua, ECA i ecotoxicitat aguda de l'aigua dolça, EAA).

La figura 2.8. mostra els resultats de les categories relacionades amb l'aigua. Els resultats mostren una clara millora de l'OVC davant del BD. Cal destacar que dins la categoria ECA la gran diferència és conseqüència de les emissions d'hexà que emet el procés de producció del biodièsel.

En aquestes categories també és important destacar l'impacte negatiu de l'ús del metanol en el procés de la transesterificació. La influència negativa del metanol i l'hexà s'evita en el cas de l'OVC.

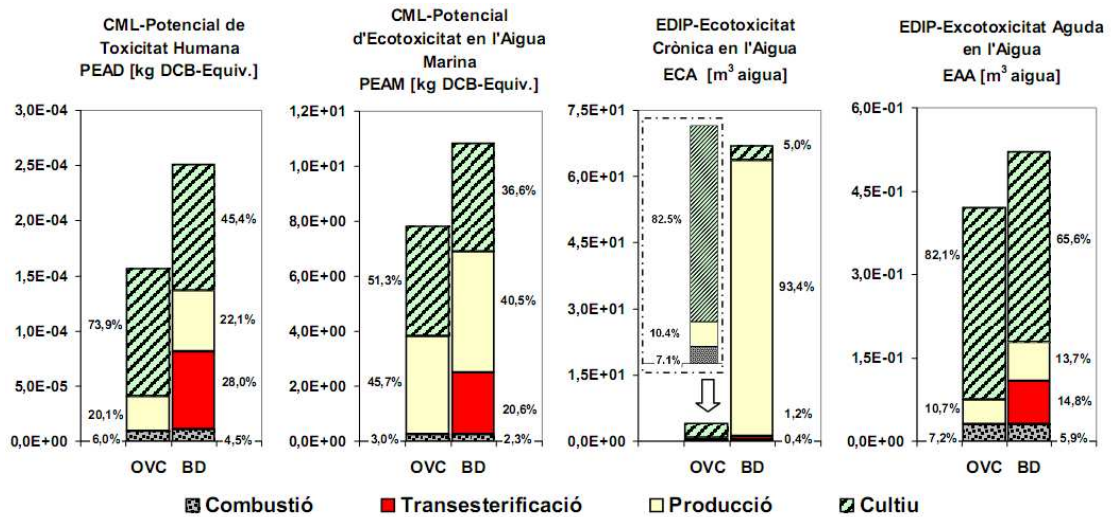


Figura 2.8. Gràfic on es mostren les categories toxicològiques respecte l'aigua.

II. Categories d'impacte relacionades amb el sòl. En aquest apartat s'analitzem les categories del potencial d'ecotoxicitat terrestre (PET) del mètode del CML i l'ecotoxicitat crònica al sòl (ECS) del mètode EDIP. Els resultats mostren que la principal contribució a la categoria d'impacte del PET és degut a l'ús de fertilitzants i pesticides utilitzats en el cultiu de la llavor. En canvi en l'altra categoria analitzada relativa al sòl (ECS), els impactes més importants provenen de les emissions en el procés d'extracció amb hexà. L'extracció amb hexà representa un 99,4% de l'impacte total del procés de producció.

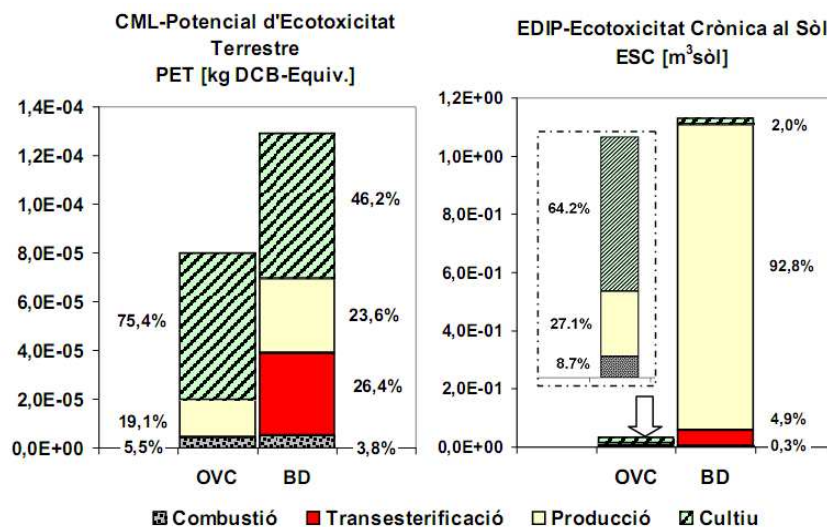


Figura 2.9 Gràfic on es mostren les categories toxicològiques relacionades amb el sòl.

Les diferències de resultats existents entre els dos mètodes (CML i EDIP) apareixen perquè els dos mètodes atribueixen diferents ponderacions a la toxicitat de diverses substàncies i fluxos, segons Dreyer et al. (2003). El mètode del CML prioritza la contaminació per metalls pesants, de manera que el cultiu té un impacte més gran en aquest cas. També és destacable la influència del procés de transesterificació en la categoria del PET

III. Categories d'impacte relacionades amb les persones. En aquest apartat igual que en l'apartat de categories relacionades amb l'aigua, s'analitzen quatre categories, una del mètode del CML (potencial de toxicitat humana, PTH) i tres del mètode de l'EDIP (toxicitat Humana en l'Aigua, THAG; toxicitat humana en l'aire, THA; i toxicitat humana en el sòl, THS). Els resultats es mostren a la figura 2.10.

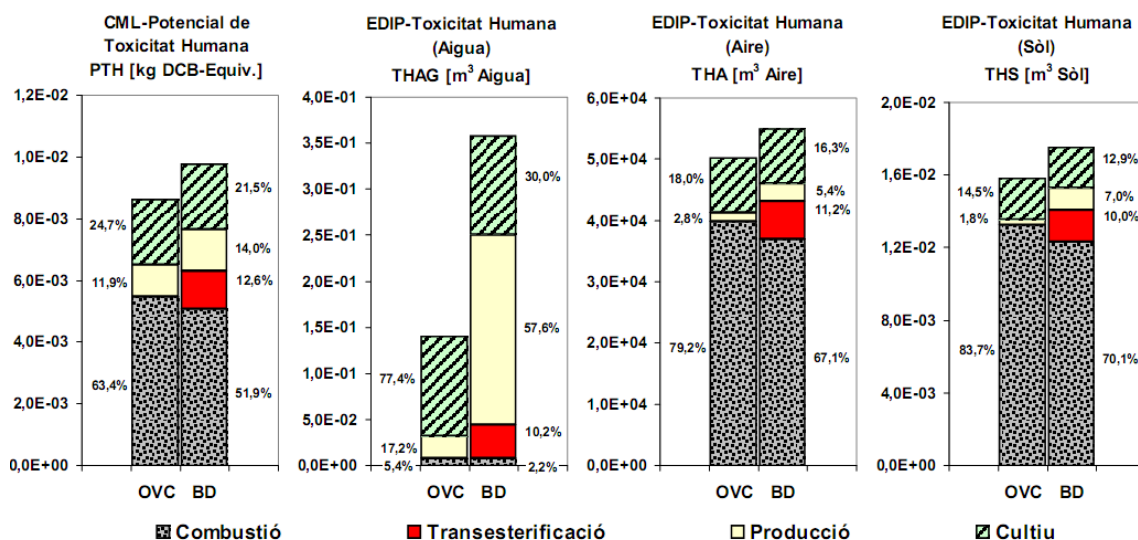


Figura 2.10 Gràfic on es mostren les categories toxicològiques relacionades amb les persones.

Com que en les altres categories d'impacte toxicològiques, en les categories relacionades amb les persones, la toxicitat és menor en l'OVC que en el BD. Les diferències entre els resultats dels dos mètodes són degudes als factors de caracterització diferents relacionats amb cada substància (Dreyer *et al.* 2003).

Els resultats de les categories PTH, THA i THS són similars, on els principals impactes principals són deguts a les emissions de NO_x que desprèn el camió. En el cas del PTH aquestes representen el 63,4% i 51,9% pel cas l'OVC i BD, respectivament. Per últim destacar que la diferència principal entre l'OVC i el BD en les categories relatives a les persones es troba en la categoria de la THAG, degut principalment a la contribució de l'hexà en el procés de premsat.



2.5 Anàlisi de sensibilitat

Un dels problemes que apareixen quan es realitza una ACV és la incertesa considerable que tenen algunes dades o processos. Aquesta incertesa moltes vegades és inevitable i depèn de diferents factors, com el tipus de decisions preses, les dades escollides o el disseny del procés.

En una anàlisi de sensibilitat es seleccionen les dades i hipòtesis que presenten més incertesa o que poden influir més en els resultats finals i s'avaluen dins d'un interval de valors, analitzant l'efecte que aquesta variació té en els resultats finals. En aquesta ACV les variables que presenten més incertesa i, per tant, poden afectar més als resultats finals són les següents:

- L'assignació de càrregues ambientals per massa, valor econòmic i energia.
- Les emissions del camp: en el procés del cultiu una part dels fertilitzants que es dipositen en el camp es converteixen en emissions a l'atmosfera. Les emissions directes a causa de l'addició de nitrogen en aquesta ACV s'han considerat de l'1%. Aquestes emissions poden tenir un marge d'incertesa del 0,3 al 3%, tal i com determina l'IPCC.
- Les emissions que desprèn el tub d'escapament dels camions: aquestes poden variar per diferents motius com pot ser el tipus de conducció, la regulació del motor o la qualitat del combustible utilitzat, entre altres. En aquest apartat s'ha aplicat una variació del 10% en les emissions de l'OVC i del BD.

2.5.1 Assignació de càrregues ambientals a l'etapa del premsat

En aquest apartat es mostren els resultats finals de l'ACV fent una assignació de càrregues ambientals per massa i preu. Com que l'assignació es realitza en l'etapa del premsat, els processos afectats en aquesta anàlisi són el cultiu i premsat de la llavor. Les categories analitzades són les del mètode del CML, i els resultats es mostren a les figures 2.11. i 2.12.

Analitzant els resultats per categories, hi ha un petit canvi de tendències quan es comparen les diferents assignacions utilitzant les categories del mètode del CML. Inicialment en l'assignació per energia tres de les cinc categories no toxicològiques (figura 2.11) i totes les toxicològiques eren favorables a l'OVC, (figura 2.12). Un cop feta l'assignació per massa i per preu, les categories toxicològiques segueixen tenint la mateixa tendència, tot i que hi ha un petit canvi en les categories no toxicològiques. Aquest rau en el PEG on l'assignació per preu de l'OVC és desfavorable.

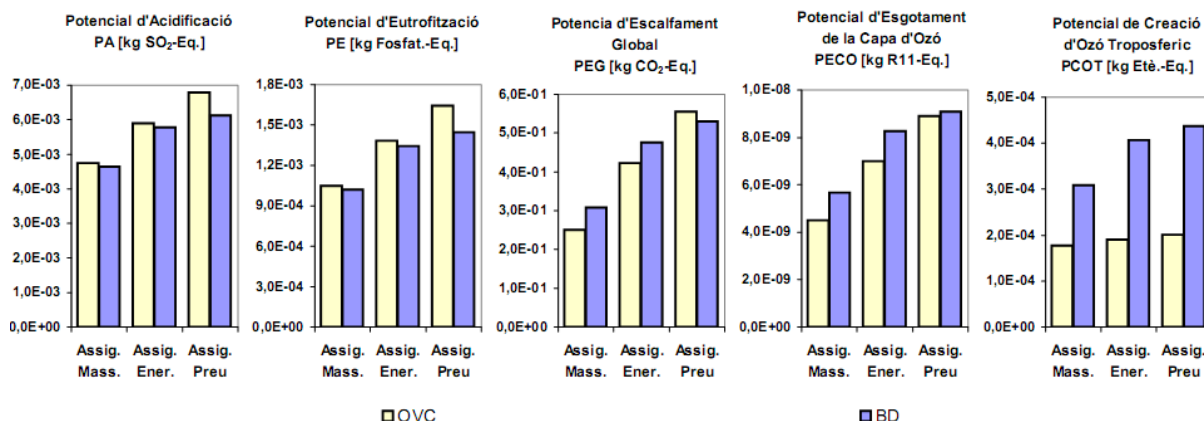


Figura 2.11 Anàlisi de sensibilitat de les categories no toxicològiques aplicada al tortó.

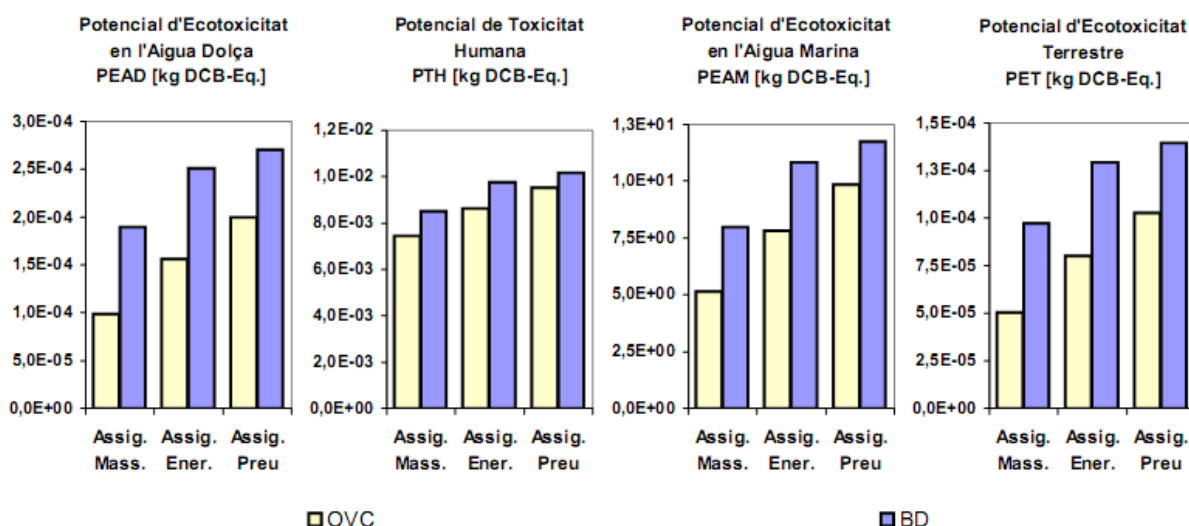


Figura 2.12. Anàlisi de sensibilitat de les categories toxicològiques fet sobre el tortó.

Pel que fa a l'assignació per massa, els resultats es mantenen de la mateixa manera que en l'assignació per energia. Tres de les cinc categories no toxicològiques són favorables a l'OVC i la resta de categories toxicològiques són favorables a l'OVC.

Tal i com s'explica a l'apartat 2.2.2, en aquesta ACV s'utilitza l'assignació per energia, ja que representa millor la causalitat. L'assignació de càrregues és un factor que influeix quan s'analitzen els resultats. Tot i així la majoria de categories toxicològiques i no toxicològiques d'aquesta ACV són favorables a l'OVC, analitzant els resultats d'aplicar qualsevol de les tres possibles assignacions de càrrega.

2.5.2 Emissions del camp

Les emissions de N₂O que desprenen els fertilitzants tenen un paper molt important en les emissions de totes les categories, tal i com mostren els resultats de l'apartat 2.4. Aquestes emissions són difícils de quantificar ja que depenen de variables diferents.



En aquest apartat es realitza una anàlisi de sensibilitat variant les emissions de N₂O emeses pel terreny on es cultiva la llavor. Aquestes poden variar segons l'IPCC d'un 0,3% a un 3% del nitrogen aplicat. Aquests són els valors de referència utilitzats en aquesta part de l'anàlisi de sensibilitat.

Els resultats mostren diferències mínimes del 0,2% en les categories de PA, PECO i PECOT quan s'incrementen les emissions de nitrogen que desprèn el camp en forma de N₂O fins un 3%, mentre que les emissions en la categoria del potencial d'eutrofització s'incrementen un màxim del 3,2%. Finalment les emissions que experimenten un canvi més important, quan s'augmenta i es disminueix la proporció de les emissions degudes als fertilitzants aplicats, són les de la categoria del PEG. Aquestes experimenten una variació de l'11%, tant en el cas de l'OVC com en el del BD.

Dels resultats d'aquesta anàlisi de sensibilitat es desprèn que dins el rang d'incertesa on s'ha realitzat l'anàlisi de sensibilitat, no apareixen grans diferències a favor d'un o altre combustible. En qualsevol cas els resultats es mantenen similars.

2.5.3 Emissions dels camions

Les emissions que emet el tub d'escapament d'un camió tenen una importància significativa en les categories de PA, PE i PCOT, tal i com es pot veure a l'apartat 2.4.1.

En aquesta anàlisi de sensibilitat s'han calculat els impactes de les categories no toxicològiques per dos casos, un de favorable disminuint les emissions un 10%, i un de desfavorable augmentant les emissions un 10%.

Els resultats obtinguts d'aquest anàlisi, mostren que les diferències més grans es troben en les categories PA, PE i PCOT, on els impactes varien un màxim del 8,2% en l'OVC i un 5% en el cas del BD. Hi ha diferències molt més petites de l'ordre del 0,1% en les categories del PEG i PECO a l'aplicar l'anàlisi de sensibilitat. Tot i aquestes variacions, l'OVC segueix sent favorable front el biodièsel. Tal i com s'ha comentat a l'apartat 2.2.3, s'obtidria una millora de les emissions si els paràmetres del motor estiguessin ajustats per funcionar amb OVC.

2.6 Conclusions

Després d'analitzar les diferents categories d'impacte toxicològiques i no toxicològiques, els resultats mostren que l'OVC és més favorable que el BD en la majoria de categories, ja sigui analitzat-les pel mètode del CML o de l'EDIP. Les



úniques categories en què l'OVC no és favorable és en la categoria del PA amb una diferència mínima del 0,3% i la categoria del PE amb una diferència del 0,2%. Les diferències entre els resultats quan s'utilitza el mètode del CML o l'EDIP, són conseqüència de la naturalesa del mètode, doncs cada un té factors de ponderació diferents en funció del contaminant.

El procés de cultiu és el que té un major impacte ambiental en tots dos sistemes. Aquest procés està format principalment per la producció de diferents productes (fertilitzants, herbicides i insecticides) i pels consums de les feines del camp. La part que té més influència en els resultats finals són les emissions associades a l'ús d'aquests productes en el camp. Hi ha moltes variables que afecten aquestes emissions com el mètode de cultiu, l'aplicació del producte o les precipitacions, entre d'altres. Per tant els resultats finals tenen una elevada incertesa i els valors obtinguts s'han de considerar com aproximats. Tot i això s'ha realitzat una anàlisi de sensibilitat per comprovar la fiabilitat dels resultats.

Els impactes generats durant la producció i la transesterificació són significatius en tres de les categories no toxicològiques (PEG, PECO i PCOT) i en totes les categories toxicològiques. Cal tenir en compte que els impactes d'aquests dos processos són majoritaris en dues categories d'ecotoxicitat de la metodologia de l'EDIP, concretament l'ECS i l'ECA.

Analitzant els resultats, el potencial d'escalfament global és més elevat en el biodièsel degut a l'etapa de transesterificació. En la categoria del PCOT el BD també és més desfavorable com a conseqüència de la utilització d'hexà en el procés d'extracció. A similars conclusions s'arriba en les categories del PECO i del PTH, on el biodièsel és desfavorable com a conseqüència dels impactes generats per la utilització de l'hexà.

Els resultats de l'ACV de les categories no toxicològiques aplicant el mètode del CML mostren que les emissions més importants tant per l'OVC com pel BD són degudes a l'ús de fertilitzants i a les emissions del tub d'escapament. Les emissions procedents del cultiu de la llavor de colza són les més importants en la categoria del potencial d'escalfament global com a conseqüència de les emissions de N₂O, tant per l'OVC com pel BD. En les categories del PECO, PA i PE aquestes emissions també contribueixen de forma significativa.

Les emissions de NO_x emeses en el procés de combustió tenen un fort impacte en les categories del PCOT i del PTH. Aquestes també tenen una contribució important en les categories de PECO PA i PE. No obstant això, cal destacar que les principals diferències entre els dos biocombustibles provenen dels impactes generats durant la



seva fabricació. El biodièsel té més processos associats i més contaminants que l'OVC. Les categories toxicològiques mostren un clar avantatge de l'OVC sobre el BD. El procés d'extracció amb hexà i la transesterificació marquen els principals desavantatges del biodièsel.

A l'apartat 2.5 s'ha dut a terme una anàlisi de sensibilitat per analitzar la influència dels resultats finals obtinguts sobre els principals punts d'incertesa d'aquesta ACV. Els punts on s'ha trobat una major incertesa són les emissions de les terres de cultiu, el mètode d'assignació de càrregues del tortó i les emissions del tub d'escapament.

Els resultats de l'anàlisi de sensibilitat mostren que l'OVC segueix sent favorable ambientalment respecte el biodièsel tot i les variacions considerades en aquesta anàlisi.

Per últim és important destacar que la fabricació d'OVC és més senzilla que la fabricació del biodièsel, ja que no es necessiten tants processos i aquests són més senzills. Aquest fet converteix l'OVC en una opció vàlida per substituir el biodièsel de primera generació.



Capítol 3 ACV de la BFP

L'estella és un material orgànic que procedeix de la fragmentació de la biomassa forestal i que serveix com a matèria primera per a la fabricació de diferents materials com són taulells, fibres de paper, briquetes o pelets entre altres. L'aprofitament de la biomassa excedent dels boscos mediterranis presenta diferents avantatges com la millora de l'ecosistema del bosc, l'aprofitament d'altres productes i millores en l'economia rural.

Històricament la biomassa ha estat el recurs energètic més utilitzat per la humanitat al llarg de la seva existència. (AFG 2006) En els últims temps i degut principalment a la utilització de combustibles fòssils i de nous materials, la biomassa s'ha deixat de banda quedant abandonada en els boscos. En la zona mediterrània aquest abandonament ha suposat un increment dels incendis forestals degut al creixement descontrolat de la massa forestal.

En aquest capítol de la tesi s'avalua ambientalment l'aprofitament de la biomassa forestal en forma d'estella, en un cas d'estudi situat al municipi d'Argençola a la comarca de l'Anoia (clima mediterrani).



3.1 Estat de la qüestió

3.1.1 La BFP com a energia renovable

L'energia que s'obté de la biomassa prové originalment de la llum del Sol. Aquesta energia és retinuda a través del procés de la fotosíntesi, que permet als vegetals créixer, absorbint principalment carboni de l'aire en forma de CO₂ i hidrogen en forma d'aigua. El petroli i la biomassa provenen de la matèria vegetal i al cremar-se per obtenir energia desprenen el mateix CO₂ que ha retingut la planta en el seu creixement (FOCER 2002)

La diferència fonamental rau en que el CO₂ emès per la biomassa ha estat retingut poc temps, i per tant es renova sovint. No passa el mateix amb el CO₂ emès pel petroli, que ha estat retingut durant milions d'anys i per tant no es renova amb la mateixa rapidesa. Aquest és el motiu perquè la biomassa es consideri una energia renovable i el petroli no.

Els boscos absorbeixen carboni i l'emmagatzemen en forma de biomassa. Hi ha estudis que demostren que els ecosistemes forestals amb un tractament adequat poden segrestar més carboni que altres ecosistemes terrestres (Dixon et al. 1994). Altres autors com Jandl (2006), afirmen directament que les cobertes forestals són els majors dipòsits de carboni dels ecosistemes terrestres. La taula 3.1 mostra com es distribueixen els diferents continguts de carboni en un bosc.

	Carboni / hectàrea tones	Carboni / hectàrea %
Arrels	3,6 - 123,9	2,9-17,6
Fullaraca	3,4 - 13	2,8 - 1,8
Necromassa	8,5 - 53,5	6,9 - 7,6
Sotabosc	0,5 - 9,6	0,4 - 1,4
Arbres	107,4 - 503,1	87,0 - 71,6

^a(FOCER 2002)

3.1.2 Tipus d'explotació i prevenció d'incendis forestals

En l'extracció de la BFP es diferencien dos tipus d'explotació, la temporal i la sostenible. La primera es basa en treure la biomassa acumulada a causa de la sobreacumulació. La segona és una extracció programada i busca mantenir el bosc amb aquesta estructura al llarg del temps; aquest tipus d'explotació és la sostenible i és la que s'utilitza en aquesta ACV.

Els incendis forestals són considerats la pertorbació natural més important en la conca mediterrània per la seva afectació en els ecosistemes, tal i com destaquen alguns autors (Trabaud, 1994; Rodrigo et al. 2004). Concretament a Catalunya la major part de la superfície forestal es crema en grans incendis forestals (Castelló 2007), i aquests destrueixen tota la vegetació independentment de la composició edat o densitat.

Cal tenir en compte que la regeneració natural de les masses forestals afectades per grans incendis provoca un creixement vertical lent, una elevada densitat de la massa forestal, una baixa producció i un alt risc d'incendi (Espelta et al. 2003). Per tant es fa necessària una actuació silvícola per tal de regenerar els boscos després d'un incendi i evitar-ne de nous.

La figura 3.1, es veu un bosc mediterrani proper a la zona d'estudi afectat per un incendi l'any 1976. El bosc mostrat a la Fig.3.1a el bosc no ha rebut tractament silvícola, mentre que en el cas de la Fig. 3.1b sí que l'ha rebut. Per tant és fonamental una gestió d'aquestes masses amb tractaments silvícoles.

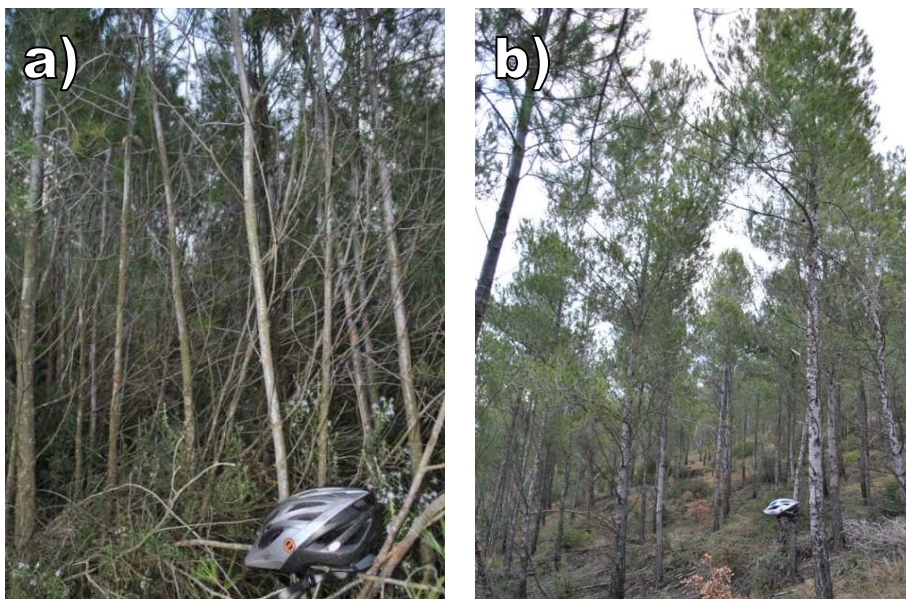


Figura 3.1. Bosc mediterrani cremat el 2 d'agost de l'any 1976. El bosc de la figura 3.1a el bosc no ha rebut tractament i té una densitat arbòria de 7 soques/m². Figura 3.1b el mateix bosc amb tractament silvícola i una densitat arbòria de 0,3 soques/m².

Per últim cal tenir en compte que en el cas de Catalunya la superfície arbrada representa un 37,4% del total, i que aquesta està augmentat com a conseqüència del despoblament de les zones rurals, l'abandonament de les activitats agrícoles i forestals. Concretament en el període 1992-2006, aquesta ha incrementat un 17% (CFC 2007; Martinez 2009).



3.1.3 Estudis existents

L'obtenció d'energia a partir de la BFP és una tecnologia molt utilitzada i a la vegada molt estudiada. Existeixen nombroses publicacions enfocades sobre diferents aspectes del seu aprofitament com per exemple la caracterització de recursos forestals, valoritzacions de disponibilitats en determinades zones, manuals i tècniques d'aprofitament, experiències d'aprofitaments i estudis d'ACV.

En els següents apartats es citen primer els principals treballs sobre la BFP, (centrant-nos en els més importants i els que es troben pròxims a la zona d'estudi) i després els estudis d'ACV publicats sobre aquest tema. Per últim anomenar que la majoria d'aquest treballs estan incentivats directa o indirectament pels compromisos que marca el protocol de Kyoto sobre les emissions de gasos d'efecte hivernacle. Pel cas espanyol aquestes directrius queden reflectides en el Pla d'Acció Nacional d'Energies Renovables d'Espanya 2011-2020 (PANER 2010) i per Catalunya amb el pla de l'energia a Catalunya 2006-2015 (PER 2006).

3.1.4 Estudis sobre caracteritzacions de biomassa forestal

Aquests estudis en la majoria dels casos estan fets per comptabilitzar i caracteritzar la biomassa disponible en una determinada zona. Per la seva importància i proximitat a la zona d'estudi es destaquen els estudis següents:

- I. Informe sobre disponibilitat de biomassa al municipi d'Argençola.** Aquest informe encarregat pel Departament de Medi Ambient i Habitatge quantifica la biomassa disponible al municipi d'Argençola i fa una estimació de la que es troba disponible en el territori. També descriu sistemes d'aprofitament a la zona i dimensiona tres escenaris de producció per 50, 236 i 417 tones/any. L'extracció de la biomassa és de forma sostenible per conservar els boscos (Codina i Rodriguez 2009).
- II. Estudi de les característiques de l'estella forestal i bones pràctiques per la seva aplicació energètica.** En aquest estudi s'analitza l'assecat de l'estella forestal sota coberta d'obra i tèxtil. Es controlen l'evolució tèrmica com indicador de l'activitat biològica i el risc d'autoignició. Com a conclusió determina que les dues cobertes són igual d'efectives sense produir-se risc d'autoignició (López i Codina 2010).
- III. Informe sobre diferents escenaris per a la valorització energètica de la biomassa procedent dels boscos gironins.** L'informe es centra en dos tipus de biomassa, la biomassa forestal i la residual procedent de primera transformació.



El projecte comptabilitza la biomassa pels boscos de la comarca de Girona per diferents escenaris de consum (Ribes 2009).

- IV. La biomassa com a font d'energia i matèries primeres: estudi de viabilitat al Montseny i Montnegre-Corredor.** Estudi que analitza l'estat de l'explotació de biomassa a Catalunya. Analitza l'explotació i el seu aprofitament energètic en la zona del Montseny i Montnegre-Corredor, tenint en compte les diferents vessants que integren la sostenibilitat (ambiental, econòmica i social). Dintre l'estudi es realitza una ACV dels impactes associats al transport des de l'origen fins el lloc de valorització per dues distàncies diferents (Rigola et al. 2005).
- V. Avaluació de la biomassa com a recurs energètic renovable a Catalunya.** Aquest treball és una tesi doctoral, on es realitza una avaluació de la biomassa a Catalunya. Al capítol 5 d'aquesta tesi es quantifiquen les existències de biomassa potencialment disponibles per a la producció d'energia a Catalunya. Concretament es quantifiquen els residus d'origen forestal generats en operacions de neteja i aclarides forestals (Lozano 2009).

3.1.5 Estudis sobre valoritzacions i aprofitaments de la biomassa forestal

En aquest apartat es destaquen diferents treballs on hi ha experiències d'aprofitaments energètics. Igual que l'altre apartat estan classificats per la seva proximitat a la zona d'estudi i pel tipus de treball.

- I. Atles de la biomassa forestal primària en boscos cultivats de Galícia.** Aquest projecte proposa una gestió sostenible dels recursos naturals, intercanviant experiències i promocionant les energies renovables, particularment la biomassa forestal. El projecte està centrat en estudis de viabilitat, avaluació de recursos i promoció d'una xarxa de minicalderes de biomassa. Aquest l'integren 4 regions de la zona atlàntica situades a Portugal, França, Regne Unit i Espanya (AFG 2006).
- II. Enersilva - Promoció del ús de la biomassa forestal amb finalitats energètiques en el sud-est d'Europa.** Projecte europeu de cooperació amb el principal objectiu de dinamitzar els propietaris forestals per augmentar l'aprofitament energètic de la biomassa forestal primària. Les regions on es desenvolupa l'estudi són: Aquitània, Galícia, Catalunya, País Basc i Portugal (nord i centre). El document acaba amb un seguit de recomanacions per l'explotació de la biomassa (AFG 2007).



III. Prova d'aprofitament de l'arbre sencer en primera clara de pi *insignis* amb destí energètic a Gipuzkoa. Descriu l'experiència de l'extracció de biomassa en dos escenaris similars. Els arbres han estat plantats l'any 1996 i s'extreuen mitjançant cable aeri; es descriuen els consums i produccions (Otazua 2010).

IV. IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía). Existeixen diferents publicacions editades per aquest institut, on es detallen experiències d'utilització i explotació de la BFP realitzades a l'estat espanyol. D'aquestes publicacions es destaquen les següents:

- Biomassa en edificis (IDAE 2007a).
- Biomassa Experiències amb biomassa agrícola i forestal per ús energètic (IDAE 2007b).
- Biomassa. Maquinària Agrícola i forestal (IDAE 2007c).
- Biomassa. Producció elèctrica i cogeneració (IDAE 2007d).

3.1.6 Estudi d'ACV sobre la biomassa forestal

Existeixen nombroses ACVs sobre la biomassa forestal. La majoria d'elles estan centrades en plantacions d'arbres i inclouen l'extracció total dels arbres per parcel·les. Per exemple els treballs realitzats per Gonzalez-Garcia *et al.* (2009a, 2009b, 2009c) enfocats en l'extracció de biomassa per la indústria paperera. Aquests treballs estan centrats a Galícia i Suècia. Destaquen que els punts on es consumeix més energia és en el transport de la fusta que representa entre el 50 i 65% del total de l'energia requerida en el procés.

En els països nòrdics es troben altres ACV enfocats en explotacions de cultiu d'arbres per l'obtenció d'energia. Cal destacar els treballs de Berg i Lindholm (2002) i Athanassiadis (2000). A l'Europa central també es troben treballs de Roedl (2010) centrats en l'obtenció d'energia a partir de cultius d'espècies arbòries.

Fora de l'àmbit Europeu hi ha diferents treballs com són els de Eshun *et al.* (2010) que identifiquen els impactes ambientals més importants en els diferents processos, i analitzen la conveniència d'escollir diferents unitats funcionals com poden ser: 1m³, 1kg o 1€ de producte fabricat. En el continent americà i centrat en l'explotació de boscos hi ha els treballs de Sonne (2006) que destaca que poques ACV tenen en compte les emissions dels GEH dels treballs forestals.

Centrats a Catalunya i proper a la zona d'estudi, hi ha el treball realitzat per Rives *et al.* (2010), que analitza els impactes ambientals de la indústria de taps de suro, però no analitza els impactes de l'extracció. Es centra en el processat de diferents indústries i



els impactes associats. Per últim destacar el treball de Rigola *et al.* (2005) comentat en l'apartat 3.1.5, que es centra en la gestió d'un massís forestal i realitzen una ACV del transport de la biomassa.

També hi ha altres estudis d'ACV metodològics realitzats per Jungmeier *et al.* (2002a, 2002b), centrats en l'assignació de càrregues dels productes derivats de la fusta. Pel cas del processat de la fusta l'assignació de càrregues és important, ja que la transformació produeix molts coproductes, que poden arribar a ser un 50% de la fusta tallada. Com que la fusta és un material que pot ser utilitzat per generar energia o per fabricar materials, és important la manera com es fa aquesta assignació. Aquest treball aprofundeix en aquesta assignació de càrregues, realitzant casos pràctics i recomanacions.

3.1.7 Resum de l'estat de la qüestió

Tal i com es cita anteriorment existeixen diversos treballs centrats en l'aprofitament energètic de la biomassa forestal arreu del territori. La majoria d'ells no tenen com objectiu la formació i conservació del bosc (necessari en el cas de boscos mediterranis), sinó simplement l'explotació de plantacions de boscos que es produeixen en àrees més plujoses i zones planes.

En la zona mediterrània és necessària una conservació dels boscos per evitar els problemes citats anteriorment. Per tant és necessari avaluar ambientalment l'explotació energètica d'aquests boscos. En la recopilació bibliogràfica feta en aquest apartat no es troba cap anàlisi ambiental completa centrada en l'aprofitament forestal que tingui com objectiu el manteniment i conservació del bosc mediterrani.

En aquest capítol es realitza una anàlisi ambiental tenint en compte totes les etapes que integren l'extracció i consum de la biomassa respectant la formació del bosc.

3.2 Avaluació ambiental de la BFP com a combustible

L'objectiu d'aquesta part de la tesi és realitzar una ACV comparativa entre l'ús de la BFP del gasoil de calefacció a petita escala en calderes de calefacció. Com a zona d'estudi s'ha seleccionat una àrea de clima mediterrani situada al municipi d'Argençola.

Aquest municipi es troba a la part oest de la comarca de l'Anoia, i limita amb les comarques de la Segarra i la Conca de Barberà. Ocupa una superfície de 4710 ha i se situa a la depressió geològica de l'Ebre.

La vegetació és principalment mediterrània septentrional, poc humida i de matís ibèric continental. Les espècies vegetals més característiques pel que fa a l'arbrat són pins i ocasionalment alzines i roures. Juntament amb aquest arbrat es troben principalment romaní, bruc d'hivern i garric i, en menor mesura arboç. A la figura 3.2 es mostra una part de la massa boscosa del municipi d'Argençola.



Figura 3.2. Fotografia de la massa boscosa del Municipi d'Argençola.

La BFP serà extreta mitjançant treballs silvícoles de diferents boscos del municipi, respectant la biodiversitat i ajudant a la formació dels boscos. La zona de consum de la BFP es situa com a referència al nucli urbà de la població d'Argençola. En aquesta ACV el format de la BFP serà en forma d'estella i només s'aprofitarà la fracció del tronc ja que les branques es deixaran en el bosc com a matèria biodegradable. La figura 3.3 mostra estelles de tronc obtingudes a partir de BFP.



Figura 3.3 Estelles forestals obtingudes a partir de BFP.

3.2.1 Definició objectiu i abast

Aquesta ACV té com objectiu comparar dos combustibles, la BFP i el gasoil en calderes domèstiques. S'ha escollit el gasoil per comparar amb la BFP perquè és el combustible més utilitzat per calderes a la zona d'estudi. La unitat funcional serà 1kWh tèrmic produït per una caldera de biomassa i una de gasoil. Per aquest motiu es defineixen dos sistemes, integrats per diferents processos i etapes. Els límits del sistema determinen quins processos cal incloure i en quin nivell de detall. A la figura 3.4 hi ha definits els dos sistemes que es comparem i els processos que els integren. Igual que l'ACV de l'oli de colza, el software utilitzat per desenvolupar aquesta ACV és el programa GaBi 4 de PE Internacional (GABI 2011).

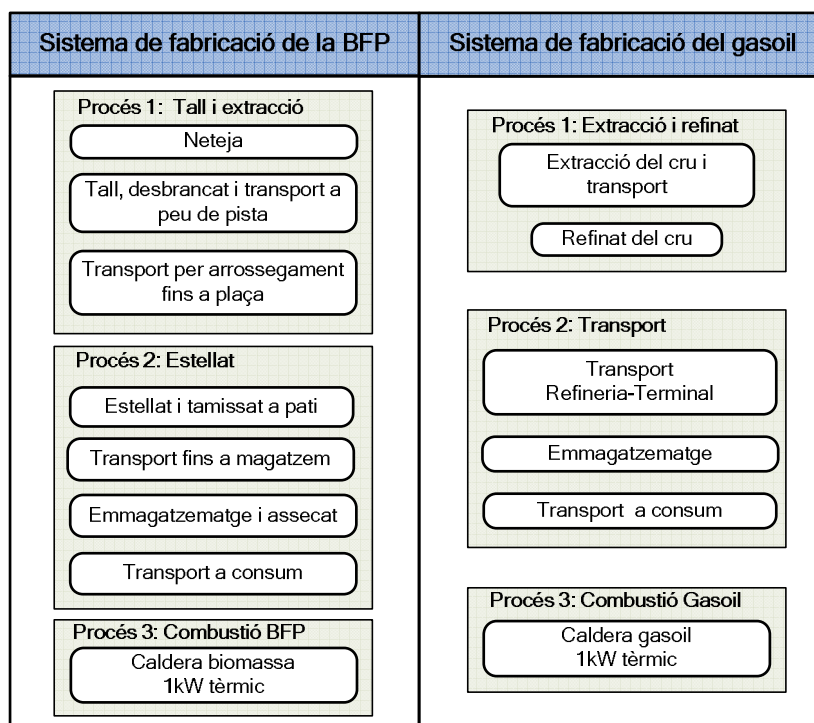


Figura 3.4. Límits de l'ACV considerats.

Cal tenir en compte que les dades del procés de fabricació de la BFP depenen de diferents factors com són l'orografia del terreny, la densitat de les espècies del bosc, la maquinària disponible o la distància al camí forestal entre altres.

Queden fora dels límits del sistema els processos següents: la fabricació de la maquinària utilitzada per produir la BFP, la maquinària per a l'extracció del cru i el refinat del gasoil.

3.2.2 Anàlisi de l'inventari de la BFP

En aquest apartat es realitza una descripció de tots els processos inclosos en l'ACV i una recollida de dades per tal de quantificar les entrades i sortides a cada un dels

processos estudiats. En les entrades es quantifica principalment matèria i energia, i en les sortides productes, residus i emissions.

Els dos combustibles tenen processos diferents entre si. A continuació es detallen per separat: en l'apartat 3.2.3 el sistema de la BFP i en l'apartat 3.2.4 el sistema del gasoil.

3.2.3 Sistema BFP

En aquest apartat es detallen tots els processos i etapes de l'extracció de la BFP de la zona d'estudi. Amb l'objectiu d'optimitzar al màxim els treballs de camp en funció de l'orografia del terreny existeixen diferents mètodes per extreure la BFP del massís forestal. Concretament Rigola *et al.* (2005) descriuen diferents mètodes d'explotació que busquen augmentar la productivitat d'extracció i estellament. La mètode escollida en aquesta ACV és la pròpia que s'utilitza en la zona d'extracció i està condicionada pels factors propis de la zona com són la maquinària disponible i el tipus de terreny. Aquesta mètode té com a característica que l'estellament es realitza en un punt intermedi, -anomenat pati o plaça- situat entre la pista d'extracció i la zona d'emmagatzematge. L'estellat "a pati" presenta els avantatges següents:

- El procés d'estellat és més eficient i productiu que l'estellat a peu de pista.
- Els treballs són força continuats durant tot l'any.
- Millors condicions per controlar la qualitat de l'estella.

A continuació es descriu cada un dels processos que forma el sistema de la BFP.

- I. Procés 1. Tall i extracció:** Aquest procés és el primer que es realitza i el més important per a la conservació del bosc. Està compost de tres etapes esquematitzades a la figura 3.5. En aquest apartat es descriu cada una de les etapes i les variables que s'han tingut en compte per realitzar l'inventari.

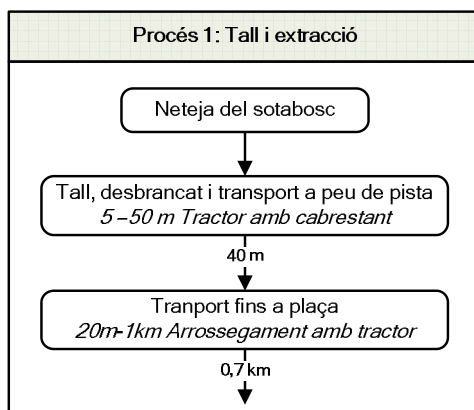


Figura 3.5. Etapes que formen el procés 1 de tall i extracció.



- **Etapa 1. Neteja del sotabosc.** La primera etapa per poder extreure la biomassa del bosc és fer una tallada parcial del sotabosc. Les eines utilitzades són eines de poda convencionals: desbrossadores, serres mecàniques i destrals per diàmetres normals inferiors a 0,075 m. En funció de l'estat arbustiu del bosc, aquesta etapa serà més o menys intensa. Per realitzar l'inventari s'han obtingut dades de diferents parcel·les de la zona d'estudi.
- **Etapa 2. Tall, desbrancat i transport a peu de pista.** Aquesta segona etapa està formada per diferents fases com són la tallada i desbrancat, el trossejat del tronc i l'arrossegament a peu de pista amb cabrestant. La tallada consisteix en tallar l'arbre mitjançant l'abatiment, i el desbrancat consisteix en tallar les branques dels peus i de capçada. Aquestes branques es trosseguen i es deixen al bosc com a matèria orgànica. Tot seguit, si és necessari, es divideix el tronc per facilitar l'arrossegament. L'última fase consisteix en lligar el tronc a un cable d'acer i mitjançant un cabrestant tibar-lo al camí o a la pista forestal. La distància d'arrossegament del tronc és d'un màxim de 50 m, ja que per sobre d'aquesta distància els treballs forestals és compliquen notablement. Segons les dades obtingudes a la zona d'estudi el valor mitjà d'aquesta distància és de 40 m.
- **Etapa 3. Transport fins "al pati"** . El transport de la biomassa des de la zona d'extracció fins al pati d'estellament es realitza mitjançant un tractor. El pati d'estellament es situa en un punt intermedi on pugui entrar l'estelladora, i cal que la distància entre el punt d'extracció i el d'estellament sigui mínima. De les dades extretes dels boscos de la zona, aquesta distància varia entre 20 m i 1 km. Com a terme mitjà per realitzar aquesta ACV s'ha escollit una distància de 0,75 km. Aquesta operació es realitza lligant els troncs amb cadenes al tractor i arrossegant-los pel camí fins el punt d'estellament.

En la taula 3.2 es detalla el consum de totes les màquines utilitzades en aquest procés. Les produccions han estat obtingudes de treballs forestals realitzats en el municipi d'Argençola. En unitats d'energia resulta que per extreure una tona de biomassa cal aportar 255,24 MJ. Del treball de Rigola *et al.* (2005) s'han obtingut valors energetics similars en boscos de la zona mediterrània, concretament valors de 200 MJ/t.

Taula 3.2. Consums del procés N°1 per 1 tona de biomassa extreta.							
Etapas	Màquinària	Matèria	Consum	Factor	Extracció	PCI	Consum
			combus.	d'us	BFP	combus.	energètic
			L / h	%	t / h	MJ / L	MJ
Etapas 1-2	Serra mecànica 3,5 CV	Gasolina	0,74 ^c			32,26 ^a	16,78
		Oli motor	0,01 ^f	88 ^c	1,25 ^b	37,26	0,30
		Oli lubricant	0,38 ^c			37,26	9,94
	Tractor 90 CV (cabrestant)	Gasoil	19,8 ^d	20 ^d	1,67 ^b	35,93 ^a	85,20
Oli lubricant		0,02 ^c	---	1,67 ^b	37,26	0,45	
Etapas 3	Tractor 90 CV (trans. 0,7 km)	Gasoil	19,8 ^d	50 ^d	2,5 ^b	35,93 ^a	142,28
		Oli lubricant	0,02 ^c	---		37,26	0,30
TOTAL							255,24

^a(Baquero *et al.* 2010) ^b(Codina i Rodriguez 2009) ^c(Rey 2011) ^d(Boto *et al.* 2005) ^e(Lechón *et al.* 2005) ^f(STIHL 2007)

En aquest apartat també s'han tingut en compte les emissions a l'atmosfera produïdes per aquestes màquines. Les dades de les serres mecàniques s'han obtingut de l'estudi realitzat per l'Agència de Protecció del Medi Ambient d'Estats Units (EPA 1999) i pel cas del tractor s'han obtingut dades de la base de dades del programa GABI (2011).

- II. Procés 2. Estellat:** Aquest procés és el que transforma els troncs extrets del bosc amb estelles per poder alimentar la caldera de forma automàtica. Aquest procés està format per tres etapes esquematitzades a la figura 3.6.

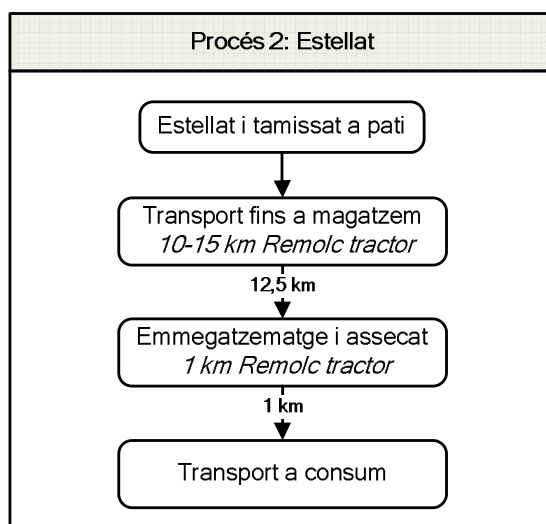


Figura 3.6. Etapes que formen el procés d'estellat.

- **Etapa 1. Estellat i tamissat a pati.** L'estellat és un procés que consisteix en una reducció granulomètrica de la biomassa que permet obtenir fragments

d'una secció de 2-10 cm de longitud, 2-6 cm d'amplada i un gruix inferior a 2 cm. La BFP estellada té una densitat real de 560 kg/m^3 , baixa comparada amb altres combustibles com la fusta 580 kg/m^3 , o els pelets $1000\text{-}1300 \text{ kg/m}^3$ (Rigola *et al.* 2005).

Aquest procés facilita la manipulació, l'emmagatzematge, i el consum de les estelles en calderes. Les estelladores més utilitzades són les de tambor i consisteixen en un rodet d'alimentació que guia la biomassa a un disc rotatiu o tambor on hi ha fixades unes ganivetes. El tambor roda a velocitats de $1000\text{-}2000 \text{ minuts}^{-1}$, talla i impulsa les estelles a través de la boca de descàrrega a un contenidor. Les estelladores estan dissenyades per materials tous; si entren materials durs com pedres o metalls es pot malmetre la màquina (Romero 2005).

Existeixen altres màquines que redueixen la biomassa com són les pre-trituradores i trituradores. Aquestes no redueixen la biomassa per tall amb ganivetes, sinó per impacte o pressió. Les trituradores no deixen una granulometria tant uniforme respecte les estelladores. Aquest tipus de material genera problemes d'alimentació en les calderes domèstiques. Les estelladores són les que aporten un major valor afegit a la biomassa i tenen un consum menor. A la figura 3.7 es mostren imatges de la biomassa pretriturada (fig. 3.7a), triturada (fig. 3.7b) i estellada (fig. 3.7c) (Tolosana *et al.* 2009).



Figura 3.7. Diferències entre la biomassa triturada a), pretriturada b) i estellada c) (Tolosana *et al.* 2009)

Per tal de determinar el consum del procés d'estellat, en aquesta ACV s'ha mesurat el consum d'estelladores en la zona d'estudi. L'estellat es realitza en verd ja que presenta diferents avantatges com són menys consum d'energia, menys desgast de ganivetes i la no producció de pols. A la taula 3.3 es presenten els consums de l'estelladora.

**Taula 3.3. Consums per 1 tona de biomassa estellada.**

	Consum estelladora	Factor		Producció	PCI	Consum
		d'ús		BFP	combust.	energètic
		L/h	%	t/h	MJ/L	MJ
Etapa 1	Gasoil	33 ^c	75 ^c	16 ^b	35,93 ^a	55,57
	Oli lubricant	0,05 ^c	---		37,26	0,10
Total						55,67

^a(Baquero *et al.* 2010) ^b(Codina i Rodríguez 2009) ^c(Rey 2011)

- **Etapa 2. Transport fins el magatzem.** La fusta un cop estellada és transportada fins el magatzem on s'asseca. Aquest transport es realitza mitjançant un tractor de 90 CV amb un remolc de 9 t de capacitat. La major part del transport es realitza per camins en mal estat. Segons dades recollides a la zona, els consums d'aquesta etapa són de 73.96 MJ/t transportada. A la taula 3.4 es mostren els detalls del càlcul.

Taula 3.4. Consums per 1 tona de biomassa estellada transportada fins el magatzem.

Etapas	Maquinària	Vel.	Vel.	temps	Consum	PCI	Consum
		Anada 15 km/h	Tornada 20 km/h	Càrrega. / descàrrega.	combust.	combust.	energètic
		km/h	km/h	h	L/h	MJ/L	MJ
Etapa 2	Tractor 90 CV 12,5 km	10	20	0,6 ^{bc}	9 ^c	35,93 ^a	73,96

^a(Baquero *et al.* 2010) ^b(Codina i Rodríguez 2009) ^c(Rey 2011)

- **Etapa 3. Emmagatzematge de la fusta.** L'assecat de la fusta es pot realitzar sota coberta d'obra o tèxtil. A la figura 3.8 es mostren aquestes dues opcions. Per experiències realitzades a la zona els dos sistemes són vàlids. En l'assecat sota coberta tèxtil s'utilitza un teixit de polipropilè. L'avantatge d'aquest sistema és que no requereix una gran inversió inicial i permet flexibilitat en l'elecció del lloc d'assecat. És important que no es formin plecs ja que sinó l'aigua s'acumula i pot entrar a la pila. El temps d'assecat és de 6 mesos amb valors finals d'humitat propers al 30% partint de valors inicials propers a 45-50%. Aquesta etapa no suposa cap mena de consum energètic. En aquest procés es recomana que hi hagi el terreny pavimentat per evitar pèrdues de material al recollir la pila.



Figura 3.8. Assecat de l'estella sota teulada i assecat amb coberta tèxtil.
(Lopez 2010)

- **Etapa 4. Transport a consum.** La fusta un cop assecada es guarda a la mateixa pila fins el moment de consum. Aquest transport es realitza amb remolcs i tractors més petits. Depenent del volum a transportar s'utilitza una pala excavadora adaptada al tractor per carregar el remolc. El consum d'aquest procés és el propi del tractor i s'ha suposat el mateix que en l'etapa de transport fins el magatzem, de 73,96 MJ per tona transportada. Tot i que la distància a recórrer és inferior, d'aquesta manera es té en compte el consum de la pala excavadora per carregar el remolc i també el fet que aquest transport es realitza amb tractors més petits i menys eficients.

III. Procés 3. Combustió BFP. Aquest és l'últim procés del sistema BFP i està format per una etapa única, el consum de l'estella dins la caldera per produir un 1kW tèrmic.

Les calderes d'estella estan compostes per una cambra de combustió i una caldera on circula l'aigua a escalfar. Sovint les estelles són transportades a la cambra de combustió mitjançant un cargol d'Arquímedes. Generalment aquestes calderes porten un dipòsit annex connectat per un altre cargol per tenir una alimentació automàtica. Segons la forma d'introduir el combustible en la cambra de combustió o fogar es distingeixent tres tipus de calderes:

- Alimentació per la part inferior "understoker"
- Alimentació horitzontal
- Alimentació superior "down stream"

Les calderes amb fogar d'alimentació inferior són les més simples; per aquest motiu són les més utilitzades a nivell domèstic. Presenten l'inconvenient que com que el combustible és alimentat per la part inferior no es produeix l'assecat de la fusta, i per tant l'estella s'ha de subministrar seca. També tenen més problemes en l'extracció de la cendra (figura 3.9).

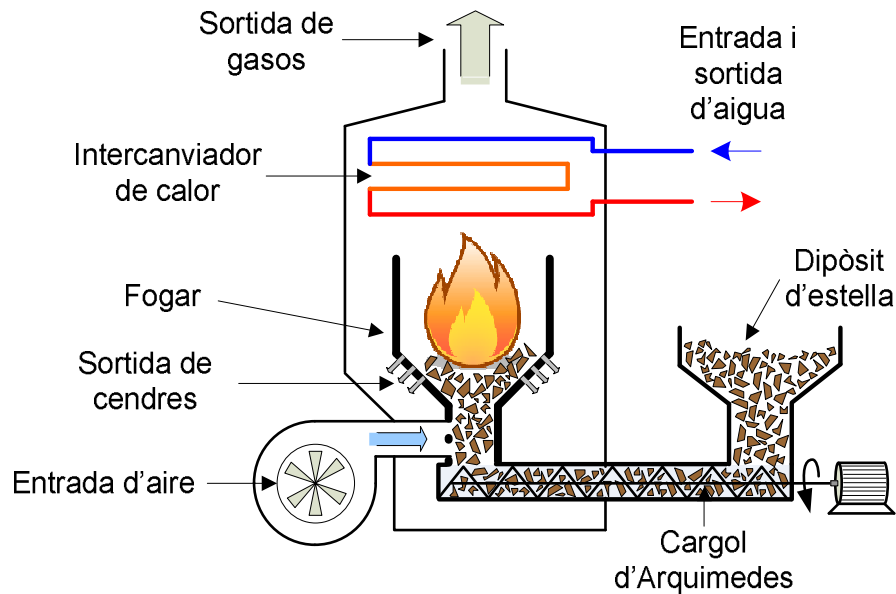


Figura 3.9 Esquema d'una caldera de biomassa alimentada per la part inferior o "understoke"

Quan es crema la biomassa es produeix una reacció química en la qual es combina el carboni amb l'oxigen de l'ambient, formant diòxid de carboni i vapor d'aigua. Si la combustió és completa tot el carboni es transforma en diòxid de carboni (CO_2); si és incompleta, es forma monòxid de carboni (CO), hidrocarburs (HCs) i N_2O entre altres compostos. Aquests components poden generar impactes negatius per a la salut humana, a la vegada que també són gasos que generen efecte hivernacle.

La combustió incompleta pot ser deguda a dos motius:

- Quan no hi ha suficient oxigen disponible per transformar tot el carboni en CO_2 . Pot ocórrer si es bloqueja l'entrada d'aire de la caldera.
- Quan el contingut d'humitat és massa elevat. Això fa disminuir la temperatura de combustió i no deixa completar totes les reaccions químiques.

De la bibliografia es constata que les emissions que desprèn una caldera de biomassa forestal presenten una dispersió elevada en funció del tipus de biomassa i les condicions de combustió. Això fa que els valors d'emissions publicats a la bibliografia tinguin una gran variabilitat. Les dades de referència d'aquesta ACV provenen de realitzar la mitjana de diferents publicacions sobre emissions de calderes de biomassa.

Taula 3.5 Emissions calderes de biomassa per produir 1kW tèrmic.

Tipus de d'emissions	Fusta seca ^a	Fusta humida i escorça ^a	Estella ^b	Fusta ^c	Mitjana ACV
	g/kWh	g/kWh	g/kWh	g/kWh	g/kWh
SO ₂	0,039	0,039	0,100	0,013	0,048
PM 10	0,557	0,774	0,120	0,155	0,402
NO _x	0,759	0,341	0,350	0,255	0,426
CO	0,929	0,929	0,350	1,130	0,834

^a(EPA 2003) ^b(REHES 2006) ^c(RSG 2001)

En aquesta etapa també s'ha tingut en compte el consum elèctric de les calderes de biomassa. Aquest varia en funció del model i la potència de la caldera. Després de consultar diferents fabricants (KWB 2006; BIOCALORA 2001), es determina que per produir un 1kW tèrmic es necessiten 13,5 W elèctrics.

3.2.4 Sistema gasoil

En aquest apartat es detalla el sistema establert per l'extracció, refinat i distribució del gasoil fins el lloc de consum. En la descripció d'aquest procés és difícil fer un model exacte, ja que l'origen i producció del gasoil presenta molta variabilitat depenent del seu origen i altres factors globals. A continuació es descriu cada un dels processos que intervenen en el sistema del gasoil.

- I. **Procés 1. Extracció i refinat.** Aquest procés està format per dues etapes esquematitzades a la figura 3.10.

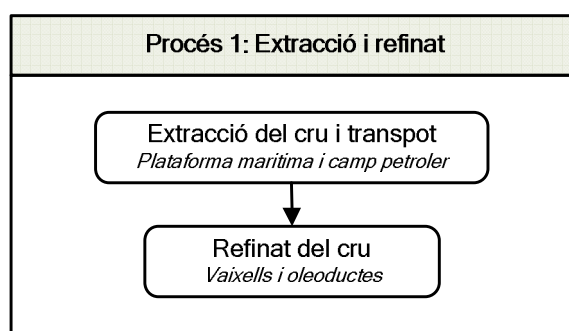


Figura 3.10. Etapes que formen el procés d'extracció i refinat.

- **Etapa 1. Extracció del cru.** Aquesta etapa està dividida en dues fases, la primera que és l'extracció del cru i la segona el transport d'aquest fins les refineries. Espanya és un país amb molt pocs jaciments petrolífers. Concretament en el territori hi ha 4 jaciments en explotació (3 d'ells a la costa de Tarragona i un a l'interior), que satisfan un 0,02% de la demanda



espanyola actual (AOP 2010). L'origen de les importacions de cru prové de diversos països, sent els més importants: Rússia, Aràbia Saudita i Iran. Aquest cru arriba principalment per via marítima i les refineries transformen el cru en diferents productes, entre ells, gasoil i gasolina.

El mercat espanyol de carburants, igual que l'europeu té un desequilibri entre la producció i la demanda. Per tant es a dir es refina més gasolina de la necessària pel territori i, en canvi, falta gasoil. Això fa que s'importi gasoil refinat directament d'altres països, majoritàriament d'Itàlia i de Rússia. Concretament l'any 2010 es va importar el 45% del gasoil consumit a Espanya (EP 2009, HOY 2010).

Per tant és difícil identificar l'origen del cru, ja que part del gasoil consumit a la península ha estat refinat a l'estranger. Degut a la variabilitat en l'origen del cru, en aquesta ACV s'utilitzen les dades del *mix* de cru europeu. El *mix* de cru europeu considerat en aquesta ACV és el de la taula 3.6, extret de la base de dades del software GABI (2011).

En aquesta etapa també es té en compte el transport del cru des del punt d'extracció fins a la refinaria. El transport es realitza mitjançant canalitzacions fins la frontera del país o port més proper. En el cas de plataformes marines s'ha suposat un transport canalitzat fins el port més proper. Les distàncies considerades en aquesta etapa són les del *mix* de cru europeu.

Taula 3.6. Procedència del cru d'aquesta ACV

Països	Percentatge
	%
Regne Unit	24
CEI	19,6
Dinamarca	4,5
Iran	4,1
Líbia	6,2
Noruega	16,1
Aràbia Saudita	8,4
Algèria	2,2
Iraq	2,5
Nigèria	2,9
Altres	9,5

- **Etapa 2. Refinat del cru.** Una refineria és una planta industrial destinada al refinat de petroli mitjançant una destil·lació atmosfèrica. Les refineries són instal·lacions complexes que combinen un gran nombre de processos que solen ser molt específics en funció de la matèria primera i del material final a processar. Espanya té 9 plantes de refinat de carburants, que pertanyen a tres operadors diferents, Repsol-YPF (57,8%), Cepsa-Total (33,0%) i BP (9,2%), per ordre de tones de cru processades. En total tenen una capacitat global de processat de 66 milions de tones de cru anuals. D'aquestes refineries n'hi ha una a les Illes Canàries i dues a Tarragona.

Totes les refineries tenen índexs diferents de conversió del cru en funció de les característiques de cada planta. Per tant les entrades i sortides de cada una d'elles tenen molta variabilitat. Degut a aquesta variabilitat, i tenint en compte que el 45% de gasoil és importat, en aquesta ACV s'ha agafat un model de refineria estàndard europeu. Aquest model correspon a la base de dades del programa GABI (2011).

- II. Procés 2. Transport del gasoil refinat a la terminal de càrrega i emmagatzematge.** Aquest procés inclou totes les etapes des que es refina el gasoil fins a la zona de consum. El procés està format per dues etapes de transport i dues d'emmagatzematge, tal i com indica la figura 3.11

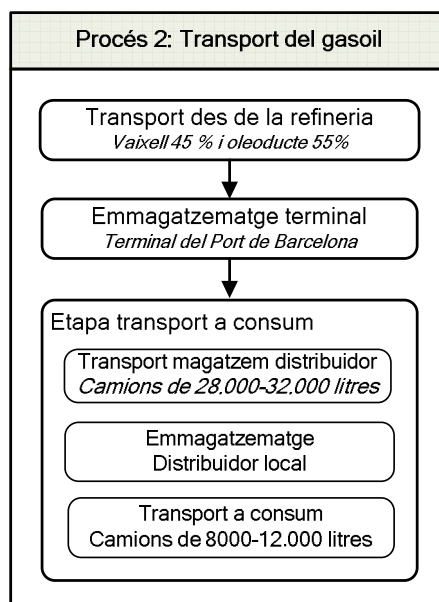


Figura 3.11. Etapes que formen el procés de Transport del gasoil.

- **Etapa 1. Transport de la refineria a la terminal de càrrega.** El gasoil que es subministra a la zona d'estudi prové principalment de dos llocs diferents.

Aproximadament un 55% del gasoil és refinat a la península i transportat en oleoducte, i l'altre 45% restant és refinat en un altre país i transportat amb vaixell. En tots dos casos el gasoil arriba a la terminal del port de Barcelona i es distribueix fins a la zona d'estudi.

Pel cas del gasoil refinat a l'estat espanyol es suposa que ha estat refinat en una de les 8 refineries existents a l'estat i transportat mitjançant oleoducte fins la terminal del port de Barcelona. Aquesta xarxa d'oleoductes comunica les diferents refineries i els principals punts de consum. Per determinar la distància recorreguda s'ha calculat la distància mitjana entre les diferents refineries i la terminal de Barcelona. Utilitzant aquest criteri la distància recorreguda és de 550 km.

Pel cas del gasoil refinat fora de l'estat espanyol, tal i com es cita en l'apartat anterior, prové principalment d'Itàlia i Rússia i és transportat en petrolier. Per determinar la distància recorreguda es calcula la distància mitjana entre aquest dos països i la terminal del port de Barcelona, resultant una distància mitjana de 2500 km.

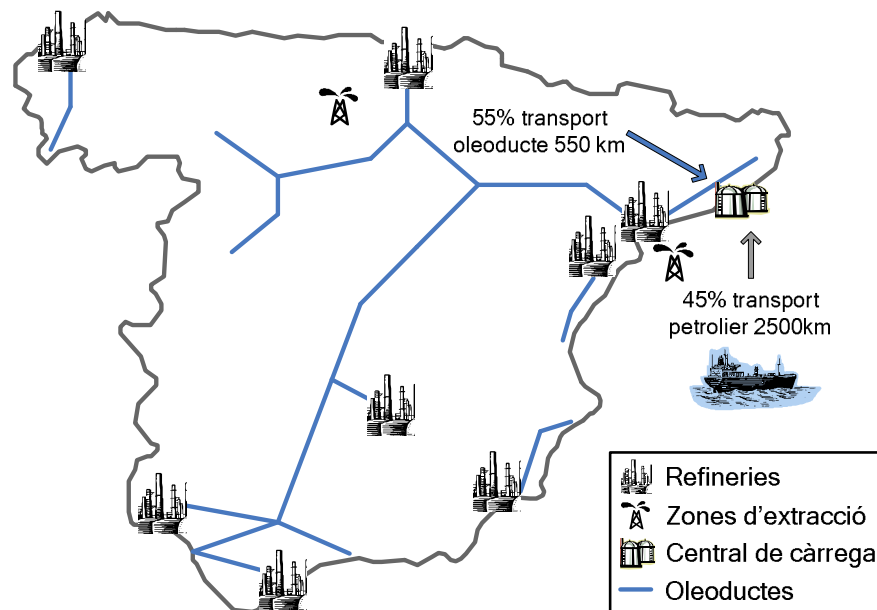


Figura 3.12. Dibuix de la situació de les refineries i dels oleoductes.

- **Etape 2. Transport de la terminal de càrrega fins el consumidor final.** En el model del transport existeixen diferents empreses a nivell comarcal que distribueixen el gasoil de calefacció pels habitatges. Aquests distribuïdors poden ser autònoms, cooperatives o grans distribuïdores dedicades al mercat local.



En la majoria dels casos el gasoil és transportat des de la terminal de càrrega amb camions de 28.000-32.000 litres fins el dipòsit del distribuïdor. D'aquest dipòsit després es distribueix a l'usuari final en camions equipats amb dispensadors, d'una capacitat de 8.000-12.000 litres. Les distàncies recorregudes en cada cas s'han estimat que són de 100 km des de la terminal al dipòsit, i 30 km des del dipòsit fins al destinatari final.

III. Procés 3. Combustió gasoil. En aquest tipus de calderes el combustible es barreja amb la quantitat precisa d'aire i s'impulsa dintre del fogar mitjançant un ventilador on es crema. El fogar i la sortida de fums, estan envoltats de tubs d'aigua per produir el bescanvi tèrmic, en la caldera de biomassa hi ha un sistema similar. Cal polvoritzar el gasoil per aconseguir una mescla correcta d'aire i combustible. La regulació de la potència de la caldera es realitza variant la mida de la flama o mitjançant parades i arrancades successives.

El tipus de caldera escollida per aquesta ACV és una caldera de gasoil domèstica. Depenent del tipus de gasoil les emissions poden variar considerablement. En aquest cas per determinar les emissions es recullen dades de quatre calderes de gasoil, i es realitza la mitjana de les emissions. En la taula 3.7 hi ha les emissions considerades.

Tipus d'emissions	Nº1 ^a g/kWh	Nº2 ^b g/kWh	Nº3 ^c g/kWh	Mitjana ACV g/kWh
CO ₂	---	270,0	271,0	270,5
SO ₂	0,774	0,290	0,860	0,641
PM 10	0,022	0,020	---	0,021
NO _x	0,221	0,200	0,570	0,330
CO	0,054	0,050	---	0,052

^a(RSG 2001) ^b(Murtonen 2003) ^c(ECM 2003)

En aquesta etapa també s'ha tingut en compte el consum elèctric de les calderes de gasoil. El consum elèctric de les calderes varia en funció del model i la potència de la caldera. Després de consultar diferents fabricants, es determina que per produir un 1kW tèrmic es necessiten 8,5 W elèctrics (ROCA 2010; FERROLI 2011)

3.3 Avaluació d'impactes

La tercera etapa d'una ACV (abans de la interpretació), és l'avaluació d'impactes. En aquest apartat s'avaluen els diferents impactes ambientals utilitzant les mateixes

categories i mètodes que en l'apartat 2.3. Els resultats estan ordenats com en el cas de l'ACV del capítol 2.

3.3.1 Categories no toxicològiques

Els resultats de les figures 3.13 i 3.14, mostren la comparativa dels dos sistemes dividits per processos. Les categories analitzades en aquest apartat pertanyen als índexs CML 2001 de l'Institute of Environmental Sciences of Leiden University. Aquests índexs són els que generen més consens internacional i eviten subjectivitats (Gasol *et al.* 2007, Guineé *et al.* 2001).

En el gràfic de la figura 3.13 es mostren les categories del potencial d'acidificació (PA) i el potencial d'eutrofització (PE). Els resultats mostren diferències en les dues categories. En la categoria del PA és més favorable la utilització de BFP degut principalment a les emissions de SO₂ que desprèn la caldera de gasoil (molt més elevades que les de l'estella) i a l'etapa d'extracció i refinat del gasoil. Respecte la categoria del (PE) és mínimament favorable la utilització de gasoil amb una diferència d'un 3,5% respecte a la BFP. Això és conseqüència principalment de les emissions de NO_x que desprèn l'estella en cremar-se, les quals són superiors a les del gasoil.

En les dues categories (PA i PE) la contribució més important prové del procés de combustió. En el cas del PE l'impacte és degut a les emissions d'òxids de nitrogen (NO_x) que són un 30% més elevades en la BFP que en el gasoil.

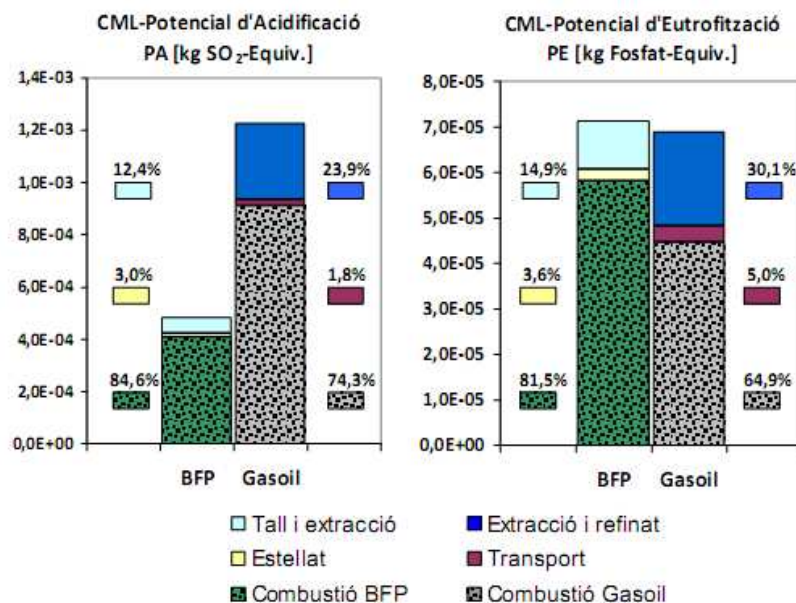


Figura 3.13. Gràfic on es mostren les categories no toxicològiques potencial d'Acidificació i d'Eutrofització.



La figura 3.14 mostra les diferents categories no toxicològiques analitzades en aquesta ACV, PEG, PECO i PCOT. Per les tres categories és més favorable l'ús de la biomassa. Aquesta diferència és molt destacable en la categoria del potencial d'escalfament global (PEG), on els quilograms equivalents de CO₂ són un 95 % superiors en el cas del gasoil. Això es degut principalment a les emissions de CO₂ en la combustió del gasoil ja que en el cas de la combustió de l'estella aquestes es consideren neutres.

En la resta de categories, (potencial d'esgotament de la capa d'ozó (PECO) i potencial de creació d'ozó troposfèric (PCOT)), segueix sent més favorable l'ús de l'estella. En aquestes dues categories, tenen forts impactes els processos d'extracció i refinat. Tot i així els processos de combustió dels dos sistemes segueixen sent els més contaminants.

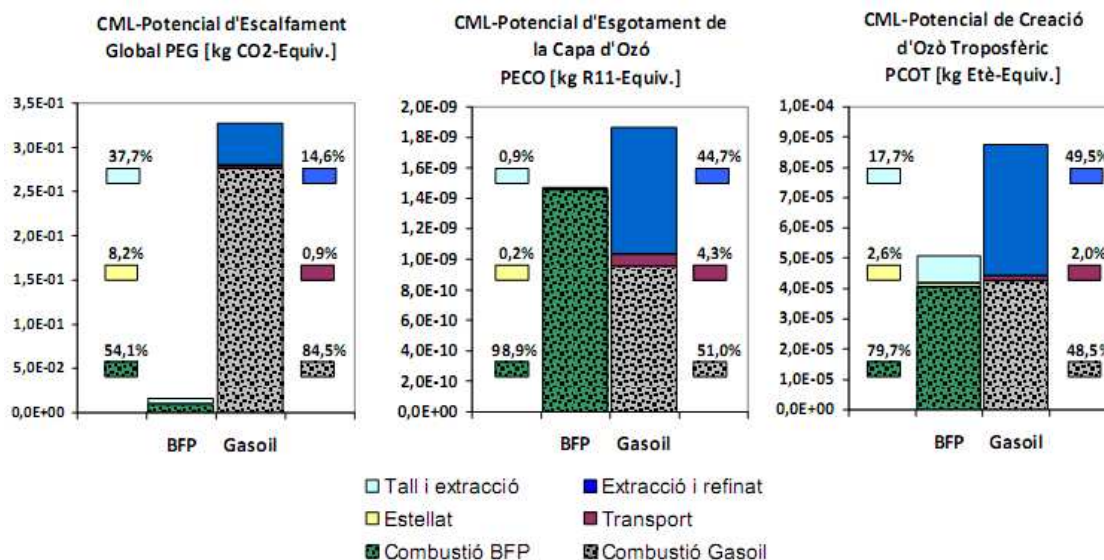


Figura 3.14. Gràfic on es mostren les categories no toxicològiques d'Escalfament global, Reducció de la capa d'ozó i Contaminació fotoquímica.

3.3.2 Categories toxicològiques

Les categories toxicològiques s'han analitzat utilitzant els mètodes del CML i de l'EDIP. Les categories toxicològiques estan agrupades en tres grups: respecte l'aigua, el sòl i les persones.

I. Categories d'impacte relacionades amb l'aigua.

A la figura 3.15 es mostren les categories d'impacte relacionades amb l'aigua. En totes elles tal i com mostra el gràfic és més favorable l'ús de la biomassa respecte el gasoil. En les quatre categories el procés amb més afectació és el d'extracció i refinat en el sistema del gasoil.



En el procés de refinat del petroli s'utilitzen grans quantitats d'aigua, principalment per la neteja i el refredament dels productes petrolífers. L'aigua residual d'aquests processos apareix contaminada amb diferents components com poden ser: oli, greix, amoníac, sulfurs, àcids orgànics i metalls pesats (Perez 2004). L'aparició d'aquests components en l'aigua residual d'una refineria és la responsable dels impactes elevats en aquest grup de categories.

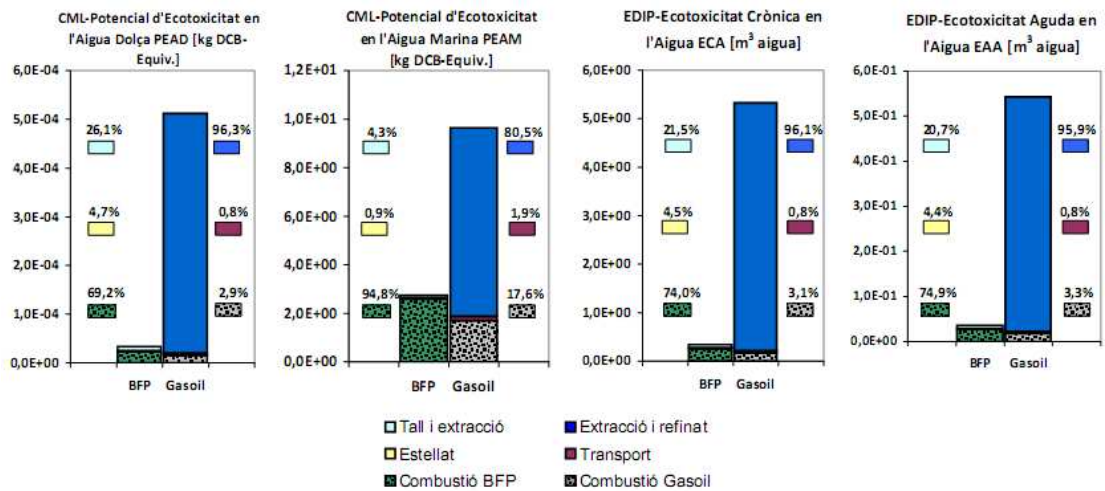


Figura 3.15 Gràfic on es mostren les categories toxicològiques relacionades amb l'aigua

II. Categories d'impacte relacionades amb el sòl.

En aquest apartat s'analitzen les categories que tenen afectació respecte el sòl. Els resultats són similars a l'apartat anterior, la majoria d'aquest impactes són deguts a l'aparició dels metalls pesats en el procés de refinat del petroli.

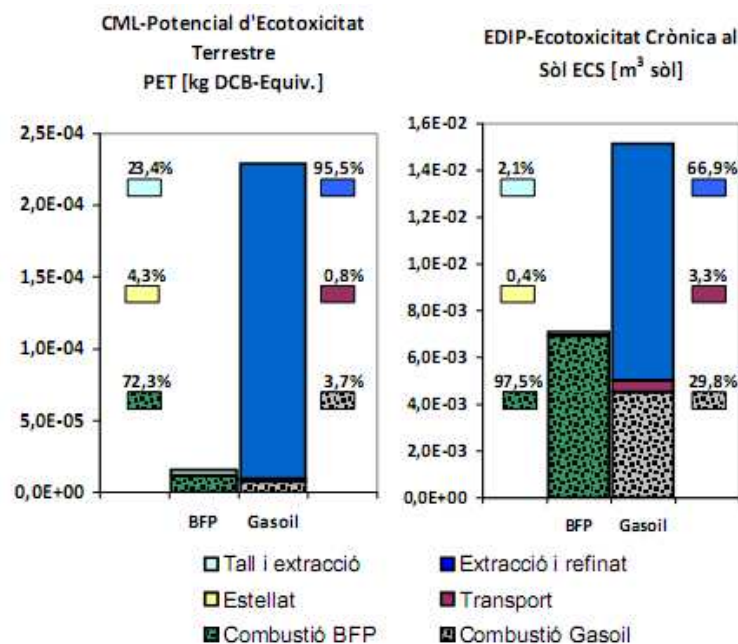


Figura 3.16 Gràfic on es mostren les categories toxicològiques relacionades amb el sòl.

III. Categories d'impacte relacionades amb les persones.

Per últim s'analitzen les categories d'impacte relatives a la toxicitat humana. En el gràfic de la figura 3.17 es mostren les categories d'impacte respecte les persones. Igual que en les anteriors categories de toxicitat el procés de refinat del gasoil concentra la majoria d'impactes. L'única categoria on això no és així, és la categoria de toxicitat humana a l'aire. En aquesta categoria la utilització d'estella forestal és més desfavorable en comparació amb el gasoil com a conseqüència dels gasos que emet la caldera. Concretament els components responsables d'aquest increment són les emissions de monòxid de carboni i l'emissió de partícules sòlides.

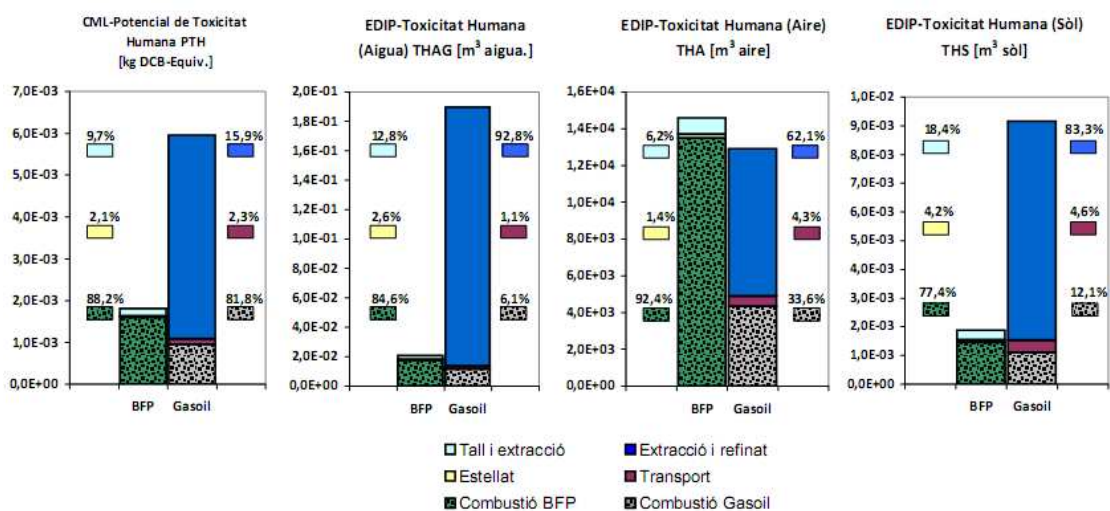


Figura 3.17 Gràfic on es mostren les categories toxicològiques relacionades amb les persones.

3.4 Anàlisi de sensibilitat

En aquesta ACV les dades que presenten més incertesa i que tenen un pes molt important en els resultats finals són les emissions que desprenen els diferents combustibles en cremar dins la caldera. Tal i com s'ha explicat en el procés de combustió, en funció del tipus de combustible i el tipus de caldera les emissions poden tenir una variabilitat molt gran.

Els valors de les emissions provenen de diferents estudis realitzats sobre combustió en calderes. Per obtenir uns valors representatius s'ha realitzat una mitjana de les dades dels diferents estudis. L'anàlisi de sensibilitat següent recull dos escenaris extrems, l'escenari més favorable per a la BFP i el més desfavorable. Per obtenir aquests dos escenaris s'han seleccionat les dades més altes i més baixes d'emissions de les taules 3.5 i 3.7. Pel cas més favorable s'han seleccionat els valors de les emissions menys elevades de la BFP i més elevades pel cas del gasoil, i pel cas més desfavorable s'ha fet al revés. A la taula 3.8 es recullen les emissions dels dos escenaris.



Taula 3.8 Escenaris representats en l'anàlisi de sensibilitats.						
	Escenari 1		Escenari base		Escenari 2	
	Cas favorable BFP		Cas estudi		Cas desfavorable BFP	
	Emissions Min. BFP	Emissions Màx. Gasoil	Emissions BFP	Emissions Gasoil	Emissions Màx. BFP	Emissions Mín. Gasoil
CO ₂	---	270,5		270,5	---	270,0
SO ₂	0,013	0,860	0,048	0,641	0,100	0,290
PM 10	0,155	0,022	0,402	0,021	0,774	0,020
NO _x	0,255	0,570	0,426	0,330	0,759	0,200
CO	0,350	0,054	0,834	0,052	1,130	0,050

3.4.1 Categories no toxicològiques

A la figura 3.18 es mostren els resultats de l'anàlisi de sensibilitat per les categories no toxicològiques. La variació més important es produeix en l'eutrofització (PE) on la categoria passa a ser desfavorable per l'ús de la BFP. En les categories de PA i PCOT en el cas més desfavorable a la BFP, les variacions dels impactes que generen cada una de les categories també són importants, arribant a igualar-se amb les del gasoil. El motiu perquè aquestes dues categories tenen aquesta variació tan important, és degut a la variació que experimenten les emissions de NO_x i CO en cada un dels escenaris.

La resta de categories (PEG i PECO) es mantenen igual i no es veuen afectades per l'anàlisi de sensibilitat. Concretament a la categoria d'escalfament global, el principal contribuent és l'emissió de CO₂ i aquest té una variació molt petita en l'anàlisi de sensibilitat. Els impactes de la categoria del PECO mostrats a la figura 3.18 es mantenen constants en els diferents escenaris estudiats. Això passa perquè els contaminants de la categoria del PECO provenen de l'energia elèctrica que consumeix la caldera, i no de les emissions provinents de la combustió.

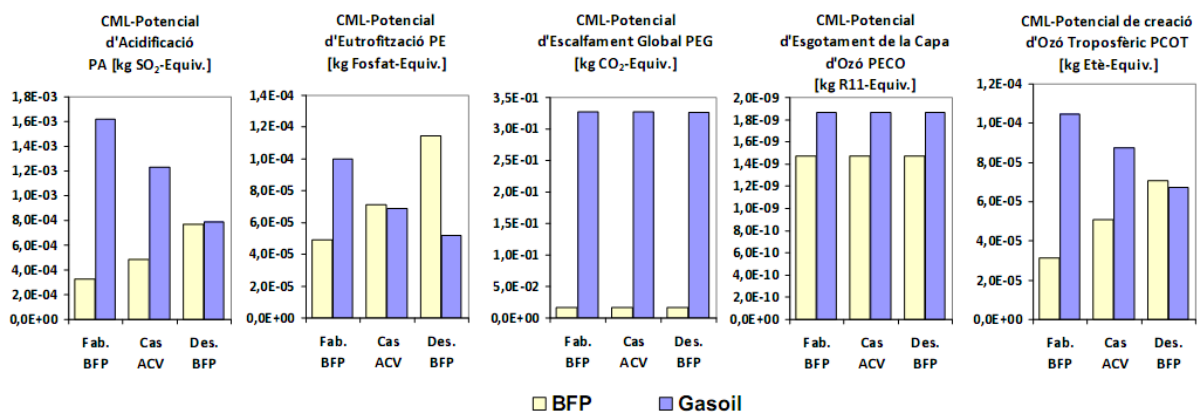


Figura 3.18 Gràfics on es mostren els tres escenaris estudiats per les categories no toxicològiques.

3.4.2 Categories toxicològiques

L'anàlisi de sensibilitat de les categories toxicològiques mostra resultats més favorables per la BFP que en l'apartat anterior. Realitzant l'estudi de sensibilitat per deu categories d'impacte, només una d'elles passaria a ser desfavorable per la BFP en l'escenari més desfavorable (veure figures 3.19, 3.20 i 3.21). Aquesta categoria és la de toxicitat humana en l'aire, i és degut a l'elevada sensibilitat que té aquesta categoria a l'augment d'emissions de NO_x i CO.

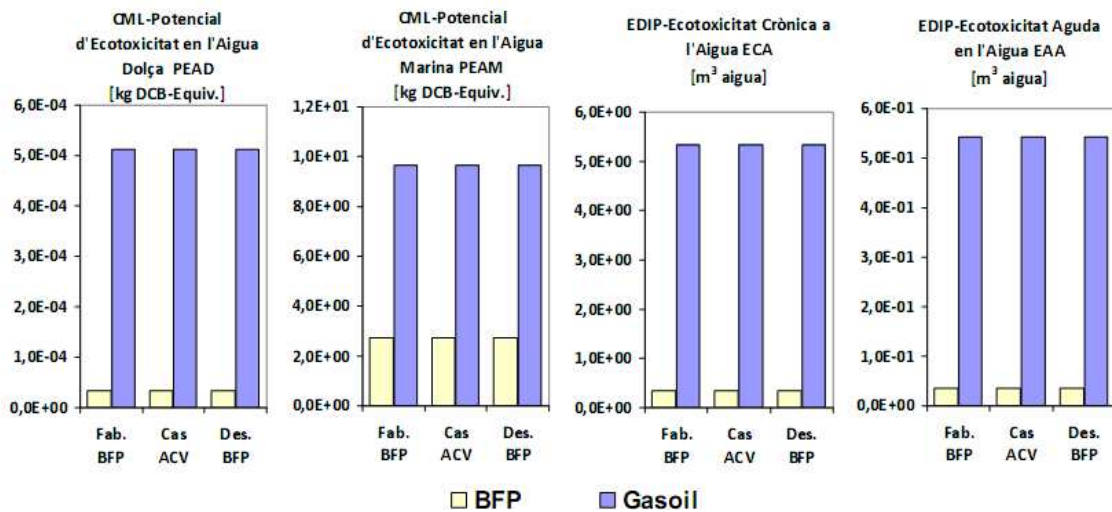


Figura 3.19 Gràfics on es mostren els tres escenaris estudiats per les categories toxicològiques relacionades amb l'aigua.

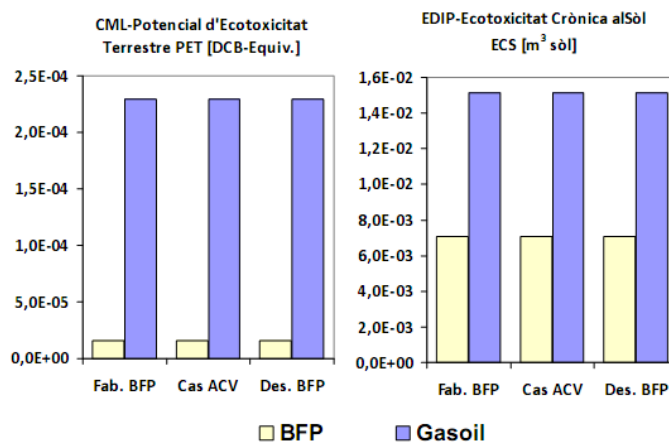


Figura 3.20 Gràfics on es mostren els tres escenaris estudiats per les categories toxicològiques relacionades amb el sòl.

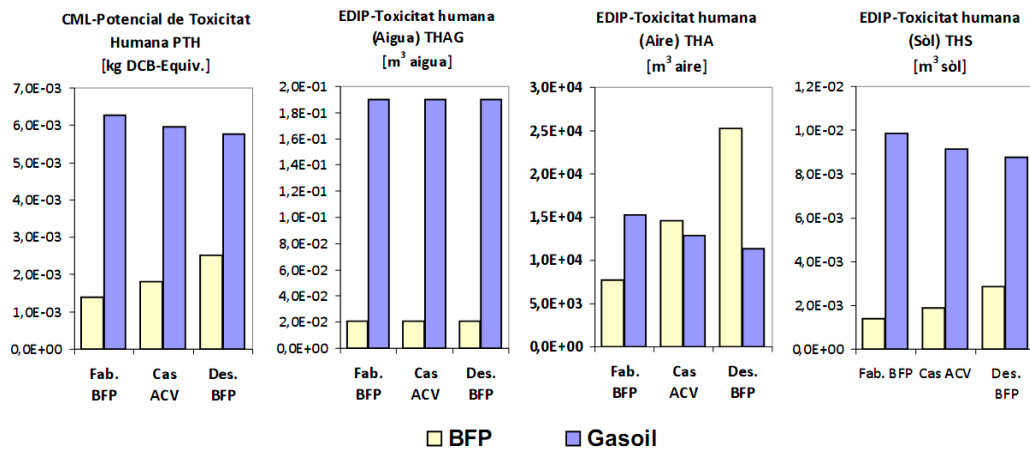


Figura 3.21 Gràfics on es mostren els tres escenaris estudiats per les categories toxicològiques relacionades amb les persones.

3.4.3 Resultats de l'anàlisi de sensibilitat

El pitjor escenari modelitzat en l'anàlisi de sensibilitat, és un extrem que cap caldera de les analitzades en els apartats 3.2.3 i 3.2.4 emet. Tot i així, l'única categoria d'impacte toxicològic (d'entre les 10 avaluades) en què la BFP és pitjor que el gasoil és el cas de la categoria de toxicitat humana a l'aire (THA). Aquesta categoria abans de realitzar l'anàlisi de sensibilitat ja era desfavorable a l'ús de la BFP com a conseqüència de l'elevada sensibilitat que té aquesta categoria a l'augment d'emissions de NOx i CO.

Respecte a les 5 categories no toxicològiques, agafant l'escenari més desfavorable (amb les pitjors emissions de la caldera de BFP trobades a la literatura) el potencial d'eutrofització (PE) es fa favorable al gasoil i hi ha dues categories més que es fan similars tant per al gasoil com per a la BFP, són el potencial d'acidificació (PA) i el potencial de creació d'ozó troposfèric (PCOT).

Tal i com s'observa, els resultats depenen sobretot de les emissions de la caldera, que en el cas del gasoil estan força ben caracteritzades, però en el cas de l'estella o BFP, depenen del tipus de caldera i del tipus de BFP utilitzada com a combustible. Per tant, per tenir una avaluació d'impactes més acurada, caldria disposar de dades més representatives d'emissions de calderes domèstiques actuals que cremin el tipus de BFP de la zona d'estudi. Tot i així, els resultats són prou interessants ambientalment com per plantejar-se d'utilitzar calderes de BFP substituint a les de gasoil sempre que sigui possible.



3.5 Conclusions

En aquest treball s'avalua mitjançant una ACV comparativa la BFP i el gasoil utilitzats en una caldera d'ús domèstic per a calefacció. L'estudi compara un model a petita escala d'ús de la BFP amb el model actual predominant a la zona mediterrània que és la utilització de combustibles fòssils per calefacció. La BFP analitzada en aquesta ACV està extreta de forma respectuosa amb el medi afavorint la formació i conservació del bosc.

Els resultats d'aquesta ACV mostren que l'ús de BFP és ambientalment millor que l'ús del gasoil en la majoria de les 15 categories d'impacte avaluades. En les categories no toxicològiques els resultats són favorables a la utilització de la BFP en totes les categories menys en la del potencial d'eutrofització (PE), degut a les emissions de NO_x que són superiors en la caldera de BFP respecte la del gasoil. Els resultats de les categories toxicològiques també són favorables a la BFP, menys en la categoria de toxicitat humana en l'aire (THA). En aquesta categoria els resultats són desfavorables degut a que la combustió de la BFP genera més partícules sòlides i òxids de nitrogen (NO_x).

En aquesta ACV les dades que tenen major incertesa han estat les emissions de les calderes de BFP i gasoil. Sobre aquestes dades s'ha dut a terme una anàlisi de sensibilitat per veure com afectava aquesta incertesa en el resultat final. Per això s'ha avaluat l'escenari més desfavorable possible a la BFP, obtingut amb les emissions més altes trobades a la bibliografia. Els resultats mostren que, tot i així, en aquestes condicions (que no corresponen a cap de les calderes reals descrites) la BFP és millor en 9 de les 10 categories d'impacte ambiental avaluades



Capítol 4 Caracterització dels olis

La utilització d'olis vegetals com a combustible es remunta ens els inicis del motor dièsel. Rudolf Diesel en l'exposició internacional de París va presentar el motor dièsel i el va fer funcionar amb oli de cacauet (Baquero *et al*/2010).

El principal problema que tenen els OVCs per funcionar directament en un motor dièsel, és que tenen valors de la densitat, viscositat i tensió superficial massa elevats respecte el gasoil. Com que aquests paràmetres depenen de la temperatura, si preescalfem els OVC a una determinada temperatura es pot assolir valors similars als del gasoil a temperatura ambient. Per tant és possible utilitzar de manera eficient els olis vegetals en un motor dièsel.

Aquest capítol està enfocat analitzar la dependència amb la temperatura de la densitat, viscositat i tensió superficial de diversos olis vegetals, i d'aquesta manera poder determinar la temperatura òptima de preescalfament per utilitzar els olis en un motor dièsel.

Conèixer els valors de la densitat, viscositat i tensió superficial també és important per altres sectors industrials que utilitzen olis vegetals. En aquests sectors industrials l'estimació d'aquestes propietats és essencial per al càlcul i disseny d'unitats de procés i transport.



4.1 Introducció

L'ús de biocombustibles en motors de combustió pot contribuir a la reducció d'emissions de gasos d'efecte hivernacle. Els olis vegetals són considerats combustibles renovables i són atractius degut als seus beneficis ambientals. En l'actualitat, els olis més utilitzats per a la producció de biocombustibles, majoritàriament biodièsel, són l'oli de palma, soja, colza i gira-sol entre altres (Riba *et al.* 2010).

És important caracteritzar bé els olis vegetals i les seves propietats físiques per la seva correcta aplicació (Pereira *et al.* 1999; Vazquez *et al.* 1996; Planes *et al.* 2003). Existeixen certes similituds entre molts dels olis vegetals i el gasoil d'automoció, fent-los aptes pel seu ús en un motor dièsel. Per exemple, el poder calorífic inferior (PCI) dels olis vegetals és molt similar al del gasoil (Baquero *et al.* 2010). De tota manera hi ha certes diferències físiques i químiques. Per tant, en utilitzar un oli vegetal pur com a carburant en un motor dièsel s'han d'adoptar certes precaucions. Se sap que els triglicèrids que contenen els olis vegetals estan formats per molècules molt llargues, que es tradueixen en viscositats elevades i baixa volatilitat en comparació amb el gasoil d'automoció. Això causa una polvorització insuficient del carburant en ser injectat en el cilindre (les gotes que es formen són massa grans).

La viscositat, la densitat i la tensió superficial són els tres paràmetres que regulen la formació de la gota en la cambra de combustió. Una injecció correcta significa que hi hagi una bona atomització del combustible dins la cambra de combustió. Diferents autors com Abolle *et al.* (2009) i He *et al.* (2008) mostren la relació o influència de les propietats físiques dels combustibles en la injecció, combustió i emissions del motor. Altres autors com Shu *et al.* (2008) destaquen la importància de la tensió superficial en la formació de les gotes i la combustió.

Una atomització inadequada produeix una combustió incompleta en un motor dièsel d'injecció directa, tenint un impacte important en les emissions i l'eficiència del motor (Mohamed i Selim 2009). Una viscositat elevada produeix que la injecció del combustible dins la cambra de combustió sigui en forma de raig per comptes d'una polvorització repartida per dins el cilindre. Això forma una combustió incompleta, generant fum negre i fomenta el desenvolupament de dipòsits a la cambra de combustió. Altres efectes negatius provocats per una combustió incompleta és que l'oli vegetal no cremat es dilueix parcialment amb l'oli lubricant del motor, i això origina una pèrdua de lubricació del motor.



Perquè els olis vegetals puguin funcionar correctament en un motor dièsel cal realitzar una petita modificació al sistema d'alimentació del motor. Els possibles efectes causats pels olis vegetals en motors dièsel no modificats depenen en gran mesura del tipus de motor i de les característiques d'aquests olis (Ryan *et al.* 1982; Strayer *et al.* 1982). Els motors dièsel actuals tenen sistemes d'injecció bastant sensibles a canvis de la viscositat del carburant (Balat 2008). Mentre que proves realitzades a curt termini en motors dièsel no modificats demostren un bon comportament dels olis vegetals, proves a llarg termini revelen un increment de les emissions de partícules, obstrucció dels injectors, un increment en els dipòsits dins els cilindres així com també una barreja d'oli vegetal no cremat amb l'oli lubricant del motor (Agarwal i Agarwal 2007). Per tant és molt important reduir els valors de la densitat, la viscositat i la tensió superficial dels olis vegetals fins a valors propers als del gasoil d'automoció per tal de garantir una combustió adequada i un rendiment apropiat del motor.

En la bibliografia s'han estudiat diferents mètodes per reduir el valor d'aquests paràmetres físics, incloent barreges en diferents proporcions, la transesterificació dels olis vegetals o el seu preescalfament (Nawfor 2003). Aquest últim sistema és l'estudiat en aquest treball per la seva simplicitat pràctica.

El mètode proposat en aquest treball per obtenir una densitat, viscositat i tensió superficial apropiades per assegurar una injecció correcta i consegüentment una combustió adequades consisteix a preescalfar l'oli vegetal abans de la seva entrada en el sistema d'injecció. Existeixen diferents mètodes per preescalfar l'oli vegetal; els més utilitzats són els de dipòsit únic i de doble dipòsit explicats a l'apartat 4.1.1 Un cop escalfat, la densitat, la viscositat i la tensió superficial de l'oli vegetal haurien de ser molt similars a les del gasoil i d'aquesta manera es poden utilitzar directament com a carburant.

El rang de viscositats adequat per a motors dièsel se situa entre 1.6 i $7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 40°C (Mohamed i Selim 2009). El límit inferior en el rang de viscositats és per garantir una lubricació adequada dels components del sistema d'injecció i per evitar pèrdues de carburant.

El propòsit d'aquest treball és doncs, determinar experimentalment la dependència de la densitat, viscositat i tensió superficial dels olis vegetals amb la temperatura. D'aquesta manera es pot optimitzar la temperatura de preescalfament de l'oli vegetal utilitzat com a carburant per així optimitzar la seva combustió en un motor dièsel.



4.1.1 Modificacions en el motor dièsel per l'ús d'OVCs

Per tal de poder utilitzar l'oli vegetal en un motor dièsel convencional i no perjudicar la seva vida útil d'aquest, cal realitzar uns petits canvis al sistema d'alimentació del motor. Aquests canvis tenen com objectiu escalfar l'oli de colza per tal de disminuir la seva densitat, viscositat i tensió superficial fins assolir valors molt propers als del gasoil. També cal esmentar que hi ha marques comercials de tractors que ja incorporen de sèrie aquestes modificacions.

Principalment existeixen dos tipus de modificacions, la de dipòsit únic i la de doble dipòsit. El sistema de simple tanc utilitza un sol combustible i és necessari instal·lar escalfadors elèctrics i modificar els injectors del motor. Aquest sistema acostuma a ser més car i menys utilitzat.

El sistema de doble tanc utilitza dos combustibles (gasoil i OVCs), Durant l'arrancada el vehicle utilitza gasoil per evitar que l'OVC fred arribi al motor, ja que en aquesta situació les seves propietats físico-químiques difereixen molt de les del gasoil. Una vegada el motor s'ha escalfat, s'utilitza l'OVC com a combustible però prèviament s'escalfa a una temperatura de 70 °C – 80 °C amb l'aigua de refrigeració del motor utilitzant un bescanviador tèrmic. A la figura 4.1 es mostra la fotografia d'un motor d'un vehicle modificat per funcionar amb OVC.

Cal tenir en compte que amb aquest sistema s'ha de parar el motor amb gasoil, ja que sinó originaria problemes per engegar el vehicle en fred la propera vegada.



Figura 4.1 Motor d'un vehicle convencional modificat per funcionar amb oli vegetal.



4.1.2 Normativa existent sobre els combustibles objecte d'estudi

Dels biocombustibles caracteritzats en aquest capítol només existeixen normatives sobre el gasoil (UNE-EN 590:2004/AC), el biodièsel (UNE-EN 14214:2003/AC) i l'oli de colza (DIN 51605). Aquestes normes especifiquen les característiques físiques i químiques que ha de complir el carburant a una temperatura determinada.

Pel cas de les propietats analitzades en aquest capítol normes només s'especifiquen els valors de densitat i viscositat resumits a la taula 4.1.

Taula 4.1. Valors de les normes existents sobre els combustibles objecte d'estudi.

Combustible	Normativa	Densitat 15°C		Viscositat 40°C	
		kg / m ³		mm ² ·s ⁻¹	
		min	màx	min	màx
Dièsel	UNE-EN 590:2004/AC	820	845	2,00	4,50
Biodièsel BD)	UNE-EN 14214:2003/AC	860	890	3,50	5,00
Oli de Colza	DIN 51605:2010-09	910,0	925,0	-	36,0

4.2 Estat de la qüestió

4.2.1 Estudis existents de caracteritzacions d'OVCs

En la bibliografia actual diferents autors han publicat estudis de les propietats físiques dels olis vegetals, sobretot en el sector alimentari. La majoria d'aquestes publicacions estan enfocades a propietats específiques o es centren en determinats olis. Per exemple Flingoh (1992), publica resultats de la tensió superficial de l'oli de palma mesurades a diferents temperatures. Altres autors com Dasilva (1995), publica la viscositat i tensió superficial d'oli de blat de moro destinat a processos alimentaris de fregits.

Halpern (1948) publica la tensió superficial de diferents olis, però només es centra en aquesta propietat. En la bibliografia actual no hi ha una publicació que caracteritzi la densitat, viscositat i tensió superficial per diferents olis en el rang de temperatura necessari per la ignició dels motors dièsel. Per tant es fa palesa la necessitat d'obtenir aquestes dades si es vol estendre l'ús de l'oli. Tenir aquestes dades és important per poder correlacionar-les i aplicar mètodes matemàtics per fer prediccions com s'ha realitzat en altres líquids. En el cas de la tensió superficial cal destacar els treballs d'Escobedo (1996) per líquids purs a partir de la densitat i temperatura.



4.2.2 Mètodes per determinar la densitat i la viscositat dels OVCs

Per poder determinar les propietats físiques dels olis (densitat, viscositat i tensió superficial), és necessari escollir un mètode per fer les mesures. Per a l'obtenció de la densitat i la viscositat les normes UNE 400311-2 (1998) i la UNE 400313 (1998) estableixen la utilització d'un densímetre i un viscosímetre. Tots dos mètodes són factibles d'utilitzar pel cas dels olis i tenen una precisió acceptable en el rang de temperatures a mesurar (de 10 °C a 140 °C).

4.2.3 Mètodes per determinar la tensió superficial dels OVCs

Per determinar la tensió superficial existeixen multitud de mètodes basats en principis físics diferents, classificats segons Adamson i Gast (1997) i Lee *et al.* (2009) per: ascensió capil·lar o *capillary rise*, mesura de la pressió de la bombolla o *maximum bubble pressure*, mètode de l'anell o *ring method* (mètode basat en mesurar la tensió superficial mitjançant l'estirat d'una pel·lícula líquida), mesura de gotes estàtiques o *shape of static drops or bubble* i el mètode del pes de la gota o *drop weight method*.

De tots aquest mètodes no hi ha un mètode específic normalitzat pel cas dels OVCs. Per tant és necessari fer una recerca de quin és el millor mètode per la mesura de la tensió superficial dels OVCs en el rang de temperatures necessari (10°C – 140°C). A continuació s'expliquen els mètodes que recullen les diferents normes ASTM i UNE.

- ASTM D3825-79 (2009) Mètode la pressió de la bombolla. Permet mesurar líquids amb una viscositat de com a màxim 4 mm²/s (4,0 cSt).
- ASTM D971-99 (2004) Mètode de l'anell per determinar la tensió interfacial H₂O-Olis.
- ASTM D1331-89 (2001) Mètode de l'anell o placa mitjançant un tensiòmetre. Tensió superficial i interfacial.
- ASTM D2285-85 (2008) Mètode del pes de la gota per mesurar la tensió interfacial d'olis aïllants elèctrics procedents del petroli (*el mètode és basa en injectar una quantitat d'aigua dins la mostra d'oli i mesurar la força que fa el pistó per introduir l'aigua*).
- ASTM D1590-60 (1995) Mètode de l'anell per mesurar la tensió superficial de l'aigua.
- UNE 55501:1990 (1990) Mètode de l'anell per mesurar la tensió de dissolucions aquoses o orgàniques de tensioactius o de barreges que tinguin un o varis tensioactius.



- UNE-EN 14370 (2005) Determinació de la tensió superficial. Mètode de l'anell o placa.

I. Justificació del mètode utilitzat. Els treballs publicats sobre valors de tensions superficials dels OVCs, utilitzen diferents mètodes. Per exemple Dasilva i Singh (1995) estudien la variació de la tensió superficial de l'oli de blat de moro durant el procés de fregir per la mesura de gotes estàtiques, o Flingoh i Chong (1992) estudien la tensió superficial de l'oli de palma per diferents temperatures utilitzant el mètode de l'anell.

En la mesura de la tensió superficial no hi ha un mètode que s'utilitzi de forma general. L'únic autor que determina diferents valors de tensions superficials d'OVCs a diferents temperatures és Halpern (1948) que utilitza dos mètodes: ascensió capil·lar i pes de la gota. Justifica els mètodes dient que són mètodes adequats per la mesura i cita altres referències.

Segons Miller *et al.* (1992), el mètode del pes de la gota és simple, té bon control de la temperatura, utilitza poca mostra, té bona reproductibilitat, no presenta efectes de mullat que distorsionin els resultats i és aplicable a qualsevol sistema líquid-aire. Altres autors com (2006) o Lee *et al.* (2009) arriben a conclusions similars. Altres altres estudis destaquen que el mètode de pes de la gota pot arribar a una precisió de 0,01mN/m sempre i quan les condicions siguin favorables (Lee *et al.* 2008; Miller *et al.* 1992; Earnshaw *et al.* 1996). Aquest és el mètode escollit en aquesta tesi per mesurar la tensió superficial dels OVCs entre l'interval de temperatures de 10 °C a 140 °C.

II. Breu descripció del mètode. El mètode del pes de la gota determina la tensió superficial mitjançant la mesura del pes d'una gota quan es desprèn d'un capil·lar. L'equació matemàtica que relaciona el pes de la gota amb la tensió superficial s'anomena Llei de Tate (4.1) i va ser publicada el 1864 (Adamson i Gast 1997).

$$W = 2\pi r\gamma \quad (4.1)$$

On la W és el pes de la gota (mg), r és el radi del capil·lar i γ és la tensió superficial. La Llei de Tate és una relació empírica, basada en una visió simplista de la realitat: és com si mesuréssim l'estirat d'una làmina cilíndrica (figura 4.2)

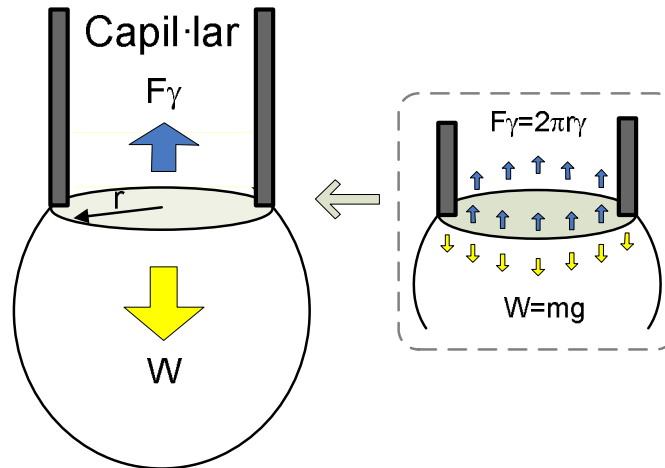


Figura 4.2 Model d'una gota en equilibri com a conseqüència de les forces de tensió superficial i el seu pes (Gianino 2006).

III. Correccions del mètode. El mètode del pes de la gota necessita factors de correcció per obtenir el valor de la tensió superficial. En aquest mètode segons Lee *et al.* (2008), hi ha tres factors a tenir en compte i que afecten a la mesura de la tensió superficial. Aquests factors són els següents: les forces de tensió límit generalment no són verticals, hi ha una diferència de pressió a través de la corba que forma la interfície, i el moment que es desprèn la gota, aquest no es desprèn totalment. Fins un 40% del pes de la gota pot quedar unit a la punta del capil·lar i no formar la gota (Halpern 1948). Per aquest motiu s'aplica un factor de correcció Ψ a la llei de Tate.

$$W = 2\pi r\gamma\psi \quad (4.2)$$

Les primeres correccions i més conegudes són les de Harkins i Brown (1919). Aquesta correcció estableix un factor Ψ , que és funció de la relació del volum de la gota ideal i el volum mesurat pel mètode (4.3).

$$\psi = \frac{V_{ideal}}{V_{mesurat}} \quad (4.3)$$

El factor de correcció Ψ és funció del factor Φ que és la relació del volum de la gota i el radi del capil·lar.

$$\phi = \frac{r}{V_{mesurat}^{1/3}} \quad (4.4)$$

Els primers a publicar dades del factor de correcció Ψ foren Harkins i Brown (1919) a partir de mesures experimentals fetes amb deu líquids diferents, a posteriori altres autors publiquen més dades i que amplien els intervals de la

corba com Wikinson (1972). A la figura 4.3 es mostra el factor de correcció Ψ en funció de $r/V^{1/3}$ obtinguda per Earnshaw *et al.* (1995), interpolant les dades de Harkins i Brown (1919) i Wilkinson (1972).

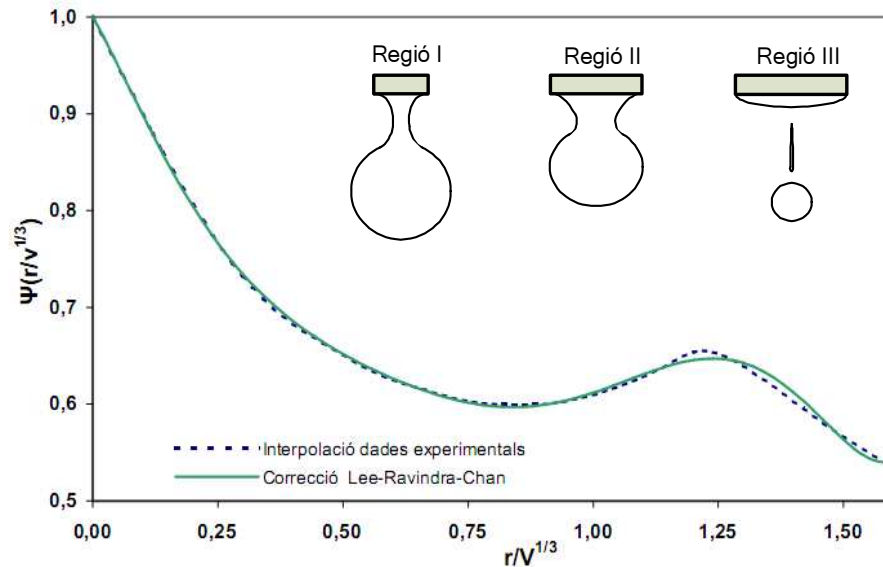


Figura 4.3 Mostra la relació entre el factor de correcció Ψ en funció de $r/V^{1/3}$, obtinguda per interpolació de dades experimentals per Earnshaw *et al.* (1995) i la correcció de Lee-Chang-Pagatu (LCP), utilitzada en aquest treball Lee *et al.* (2008).

Junt amb els valors de Earnshaw (1995) a la figura 4.3, hi ha representada la correcció de Lee-Chan-Pogaku (LCP), publicada per Lee *et al.* (2008) i és la que s'utilitza en aquest treball (4.5).

$$\psi\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right) = 1,000 - 0,9121\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right) - 2,109\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)^2 + 13,38\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)^3 + 27,29\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)^4 + 27,53\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)^5 + 13,58\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)^6 - 2,593\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)^7 \quad (4.5)$$

En el mateixa figura 4.3 hi ha representats els diferents efectes que experimenta la gota en la seva formació. Concretament Egerton (1937) realitza una investigació per entendre la forma de la corba de Harkins i Brown i el factor de correcció, classificant el gràfic de la figura 4.3 en tres regions:

- Regió I: Gran part del volum del líquid que forma la gota es separa de la punta amb un diàmetre més gran que el del capil·lar. Es forma quan el factor " Φ " és inferior a 0,5977 (Boucher 1975).



- Regió II: El factor de correcció augmenta en aquesta regió degut a la influència de l'augment del diàmetre del coll que forma la gota. Els valors de correcció arriben a un punt màxim (Edgerton 1937).
- Regió III: A partir del punt màxim, la corba disminueix ràpidament si es segueix incrementant el diàmetre de l'agulla. La mida de les gotes secundàries són més petites comparades amb l'increment del radi de l'agulla.

Harkins i Brown (1919) i altres autors citen que per obtenir els resultats més acurats cal que el factor Φ es trobi entre 0,6 i 1,2 segons proves fetes amb líquids reals (Adamson 1997). Altres autors com Lee *et al.* (2008) i Earnshaw *et al.* (1996), citen el mateix interval que Harkins i Brown (1919) i remarquen que la incertesa en la mesura de tensions superficials pot ser minimitzada realitzant mesures amb valors de $\Phi \leq 0,85$ on el valor de la correcció és mínim.

IV. Efectes hidrodinàmics. Els efectes hidrodinàmics són deguts a la velocitat de formació de les gotes i varien en funció del radi del capil·lar. Autors com Davies i Rideal (1963), expliquen diferents tipus d'efectes que es produeixen en la formació de la gota i que afecten a la mesura de la tensió superficial. Per solucionar aquests problemes hi ha dues solucions: augmentar el temps de formació de la gota o aplicar correccions. Tots els autors remarquen que per disminuir els efectes hidrodinàmics convé un temps de formació de gota elevat, els marges de formació varien en funció dels autors i van entre 10 segons i 30 minuts (Lee *et al.* 2009; Miller *et al.* 1992)

4.3 Dependència de la densitat, viscositat i tensió superficial amb la temperatura

Els valors de la densitat, viscositat i tensió superficial depenen molt directament de la temperatura. En aquest apartat s'analitza la dependència d'aquestes tres variables amb la temperatura, tot aportant un conjunt d'expressions matemàtiques que relacionen aquesta dependència.

4.3.1 Densitat

La densitat és la quantitat de massa continguda en un determinat volum, es una característica física intrínseca del material. La densitat dels olis vegetals disminueix linealment amb l'augment de la temperatura. Aquesta relació segons Rodenbush *et al.* (1999) es pot expressar matemàticament com,



$$\rho = a + b \cdot T \quad (4.6)$$

on la ρ és la densitat expressada $g \cdot cm^{-3}$, T és la temperatura en graus Centígrads ($^{\circ}C$), el terme a és l'ordenada en el origen i b és el pendent, el qual té un valor negatiu.

4.3.2 Viscositat

La viscositat es pot definir com la mesura de la resistència que ofereix un fluid a fluir. Segons Krisnangkura *et al.* (2006), la viscositat es pot considerar com la integral de les forces d'interacció entre les molècules. Quan s'aplica calor en un líquid, el conjunt de les molècules poden lliscar unes sobre altres amb més facilitat, i per tant el líquid es torna més fluid i menys viscos.

La dependència de la viscositat cinemàtica amb la temperatura d'un líquid generalment es defineix per l'equació d'Arrhenius,

$$\eta = A_1 \cdot \exp^{\frac{E_a}{RT}} \quad (4.7)$$

On η és la viscositat cinemàtica E_a l'energia d'activació, R la constant universal dels gasos i T la temperatura absoluta. $A_1 = N_A h / V$, on N_A és el número d'Avogardo, V el volum molecular i h la constant de Plank. En el cas dels olis vegetals l'equació (4.7) es pot reescriure com l'equació (4.8) sent coneguda com l'equació d'Andrade (Krisnangkura *et al.* 2006; Rodenbush *et al.* 1999).

$$\eta = A \cdot \exp^{\frac{B}{T}} \quad (4.8)$$

on T és la temperatura absoluta i A i B són constants específiques de cada oli. Aplicant logaritmes a l'equació (4.8), es determina l'equació (4.9):

$$\ln(\eta) = A + \frac{B}{T} \quad (4.9)$$

L'equació (4.9) permet linealitzar l'equació (4.8) aplicant el mètode de mínims quadrats i prenent com a variable independent el $1/T$. A part altres autors com Azian *et al.* (2001), va proposar una modificació de l'equació (4.9), que és especialment útil quan es tracta d'ampliar el rang de temperatures.

$$\ln(\eta) = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (4.10)$$



on el paràmetre C, igual que els paràmetres A i B són constants del propi oli. Les unitats de la viscositat cinemàtica η , en el sistema internacional d'unitats (SI) s'expressen com $m^2 \cdot s^{-1}$, mentre que en el sistema cegesimal d'unitats (CGS) s'expressa com en Stokes, on 1 stoke equival a $10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$.

Sovint la viscositat també s'expressa com viscositat dinàmica o absoluta μ , que és calculada a partir de la viscositat cinemàtica η , i la densitat ρ a través de l'expressió (4.11).

$$\mu = \eta \cdot \rho \quad (4.11)$$

Les unitats de la viscositat dinàmica o absoluta μ , en el sistema internacional d'unitats (SI) s'expressen com $Pa \cdot s$, que és el mateix que $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

4.3.3 Tensió superficial

La tensió superficial és una propietat física d'un líquid causada per les forces de cohesió entre les seves molècules (Lee *et al.* 2009; Gianino 2006). A l'interior d'un líquid una molècula és atreta per totes les que l'envolten; aquestes forces s'anomenen forces de cohesió. L'efecte total d'aquestes forces és nul. Ara bé, en la superfície les forces que atreuen les molècules a l'interior del líquid no poden ser neutralitzades per les molècules de la part superior perquè no existeixen.

Com a conseqüència d'aquest efecte els líquids tendeixen a ocupar la menor superfície lliure possible. Així, per exemple, una gota adopta una forma esfèrica perquè a igual volum li correspon la menor superfície. A la figura 4.4 és mostren les forces de cohesió que s'originen en un líquid, a la interfície (líquid-aire) les forces de cohesió són nul·les.

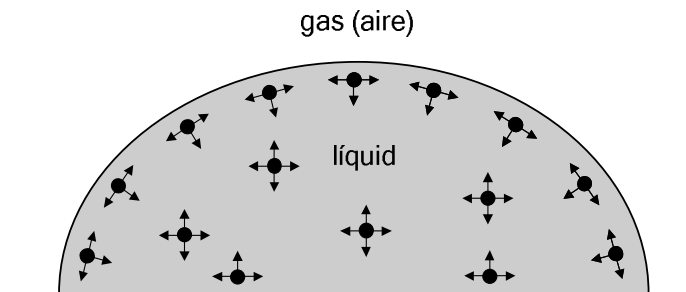


Figura 4.4 Mostra les forces de cohesió que s'originen a la interfase líquid-aire en una gota.

Aquesta tendència de les superfícies lliures a contraure's és conseqüència d'una força que actua tangencialment a la superfície lliure del líquid que s'anomena tensió



superficial. La tensió superficial és la força per unitat de longitud al llarg de la pel·lícula superficial d'un líquid, que fa que la pel·lícula es comporti com una làmina elàstica (Lee *et al.* 2009).

Tal i com s'ha esmentat anteriorment, la tensió superficial juga un paper important en l'atomització del combustible dins la cambra de combustió. Per tant és necessari que els OVC tinguin uns determinats valors de tensió superficial perquè es produeixi una combustió correcta. La tensió superficial és altament dependent de la temperatura. En aquest apartat s'avalua aquesta dependència.

Tal i com s'ha comentat a l'apartat 4.2.1, hi ha pocs treballs que estudiïn la dependència de la tensió superficial del d'olis vegetals amb la temperatura. Alguns d'aquets treballs són els de Halpern (1948) i Flingoh *et al.* (1992). En aquest treballs és publiquen resultats experimentals però no hi ha cap expressió matemàtica que relacioni la temperatura amb la tensió superficial. Com que el comportament de les propietats físiques dels olis vegetals és similar, la dependència de la tensió superficial d'olis vegetals amb la temperatura es pot expressar com,

$$\gamma = D + E \cdot T \quad (4.12)$$

On γ és la tensió superficial expressada en $mN \cdot m^{-1}$, T és la temperatura expressada en graus centígrads, A és l'ordenada a l'origen i B és el pendent, amb un valor negatiu. La validesa de l'equació anterior està corroborada per Perry i Perry (1999) i Chen *et al.* (2008).

4.4 Interdependència entre la viscositat i densitat

La densitat i la viscositat són altament depenents de la temperatura i és possible establir una relació de dependència matemàtica entre aquestes dues propietats. Aquesta dependència és d'ús freqüent en la indústria del petroli (CAMPSA 2006). La mesura de la densitat és ràpida i simple ja que només es necessita un hidròmetre mol fàcil d'utilitzar. No passa el mateix amb la mesura de la viscositat; aquesta és més lenta i requereix de material més costós. La relació entre la densitat i la viscositat segons Rodenbush *et al.* (1999) està definida segons l'expressió (4.13).

$$\rho = F + \frac{G}{\eta^{1/2}} \quad (4.13)$$

L'equació (4.12) és destacable ja que es pot ajustar experimentalment mitjançant una regressió lineal escollint com a variable independent l'expressió $1/\eta^{1/2}$.



4.5 Interdependència entre la densitat i tensió superficial

La densitat i la tensió superficial tenen un comportament similar amb la temperatura. Les dues propietats decreixen linealment en incrementar la temperatura. Per tant no és difícil trobar una relació matemàtica entre les dues propietats. Igual que en l'apartat anterior això permet determinar la tensió superficial d'una forma ràpida i senzilla a partir de la mesura de la densitat. Cal tenir en compte que la mesura de la tensió superficial és més laboriosa que la mesura de la densitat i de la viscositat.

En aquesta tesi, per relacionar la densitat i la tensió superficial es proposa l'expressió (4.14), que s'avalua a l'apartat 4.8.5 de resultats.

$$\gamma = H + I \cdot \rho \tag{4.14}$$

4.6 Mesura de la bondat de l'ajust

Una vegada ajustades les dades experimentals mitjançant un model teòric és molt recomanable establir algun criteri per quantificar la bondat de l'ajust entre el model teòric i les observacions experimentals (Marengo *et al.* 2009). El test F és un mètode utilitzat freqüentment per quantificar el grau de significança estadística dels models de regressió (Montgomery *et al.* 2006). Aquest test estableix un model de regressió estadísticament significant per a un nivell de confiança predeterminat -generalment s'ajusta al 95%- quan es compleix la relació següent (4.15).

$$F_{calc} > F_{tab} (\alpha = 0,05; v_1 = p; v_2 = n - p - 1) \tag{4.15}$$

on,

$$F_{calc} = \frac{MSR}{MSE} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n - p - 1)} \tag{4.16}$$

On $F_{tab}(a; v_1, v_2)$ és el valor tabulat de la distribució Fisher-Snedecor on v_1 i v_2 , són els graus de llibertat per un nivell de confiança $1-a$, MSR és la suma de quadrats de la regressió dividit pels seus corresponents graus de llibertat p , MSE és la suma dels quadrats dels residus dividit pels seus corresponents graus de llibertat $n-p-1$, n és el nombre de mostres contingudes en el model, p és el nombre de variables independents ($p = 1$ en aquest cas), i la resposta experimental per la mostra i -èsima del conjunt de mostres utilitzades per construir el model, \hat{y}_i la resposta a la mostra i -



èssima predita pel model i \bar{y} és la resposta experimental mitjana per a totes les mostres utilitzades per construir el model estadístic.

Si el conjunt de mostres utilitzades per construir el model no compleix l'equació (4.15), això significa que el model de regressió obtingut no és estadísticament significatiu per al nivell de confiança fixat.

A més a més, el paràmetre estadístic r , anomenat coeficient de correlació, que mesura el grau de fidelitat entre les dades estimades pel model de regressió i els observats, és molt utilitzat per mesurar la bondat del model de regressió.

4.7 Estudi experimental

4.7.1 Mostres utilitzades

En aquest estudi s'analitzen 6 mostres d'oli refinat comercialment. Els olis analitzats són: colza, blat de moro, soja, gira-sol, pinyol de raïm i palma. A part d'aquestes mostres d'oli també s'analitza una mostra d'oli i una altre de biodièsel pur (BD). Les mostres d'oli van ser adquirides a través de diferents subministradors locals. Les mostres de biodièsel pur i de gasoil d'automoció dièsel van ser adquirides en estacions de servei locals. La figura 4.5 mostra una fotografia amb les mostres analitzades.



Figura 4.5 Mostres analitzades en aquest estudi.

Per tal de caracteritzar químicament els olis vegetals purs i el biodièsel utilitzat en aquest estudi, s'analitza per mitjà de la cromatografia de gasos la composició dels àcids grassos lliures de cada oli. A la taula 4.2 es mostren els resultats de les anàlisis realitzades mitjançant cromatografia de gasos.



Taula 4.2 Composició d'àcids grassos

Número de carbons	Nom sistemàtic (common)	Colza	Gira-sol	Soja	Palma	Blat de moro	Pinyol de raïm	BD
C12:0	Dodecanoic (làuric)	-	-	-	0,10%	-	-	-
C14:0	Tetradecanoic (mirístic)	< 0,1 %	< 0,1 %	< 0,1 %	0,90%	< 0,1 %	< 0,1 %	0,30%
C16:0	Hexadecanoic (palmitic)	4,70%	6,70%	11,20%	45,60%	11,40%	7,20%	18,60%
C16:1	Hexadecenoic (palmitoleic)	0,30%	0,30%	0,20%	0,40%	0,30%	0,10%	0,80%
C18:0	Octadecanoic (esteàric)	1,30%	2,90%	2,90%	3,80%	1,70%	3,90%	4,50%
C18:1	Octadecenoic (oleic)	65,30%	38,70%	25,20%	38,50%	32,80%	20,20%	32,00%
C18:2	Octadecadienoic (linoleic)	19,20%	51,30%	55,40%	10,50%	53,30%	68,40%	39,70%
C18:3	Octadecatríenoic (linolènic)	8,30%	< 0,1 %	5,00%	0,10%	0,50%	0,20%	4,00%
C20:1	Eicosenoic (gadoleic)	0,70%	< 0,1 %	0,10%	-	< 0,1 %	< 0,1 %	-
C22:1	Docosenoic (erúic)	< 0,3 %	-	-	-	-	-	-

4.7.2 Mesura de la densitat i la viscositat

En aquest apartat s'explica el muntatge experimental per tal de mesurar la densitat i la viscositat. Per mesurar la densitat s'utilitza un conjunt de densímetres o hidròmetres calibrats amb intervals de mesura 0,7-0,8, 0,8-0,9 i 0,85-0,95 kg/m³. Tal i com s'ha explicat a l'apartat 4.2.2, per mesurar la densitat és segueix el mètode de la norma UNE 400311-2 (1998).

Per la mesura de la viscositat es van utilitzar tres viscosímetres tipus Cannon-Fenske de les sèries 50, 100 i 150, respectivament. Aquests viscosímetres permeten mesurar la viscositat tant dels olis vegetals com del biodièsel i del gasoil d'automoció dins dels temps de mesura establerts per la norma UNE 400313 (1998). Aquests viscosímetres van ser calibrats pel fabricant i les constants de calibratge vénen certificades amb l'instrument. La viscositat cinemàtica s'obté de l'expressió següent,

$$\eta = t \cdot C_0 \cdot (T) \quad (4.17)$$

on t és el temps de flux expressat en *segons* i $C_0(T)$ és la constant de calibratge del viscosímetre en funció de la temperatura de treball.

Les mesures de la densitat i viscositat es van realitzar en un mateix bany equipat amb un control estable i precís de la temperatura. Per fer les mesures es va utilitzar un sensor RTD de temperatura connectat a un regulador PID digital. El bany tèrmic està equipat amb una resistència elèctrica connectada al regulador i un agitador per homogeneïtzar la temperatura del bany. La figura 4.6 mostra el dispositiu experimental utilitzat per fer les mesures de la densitat i la viscositat amb la temperatura.

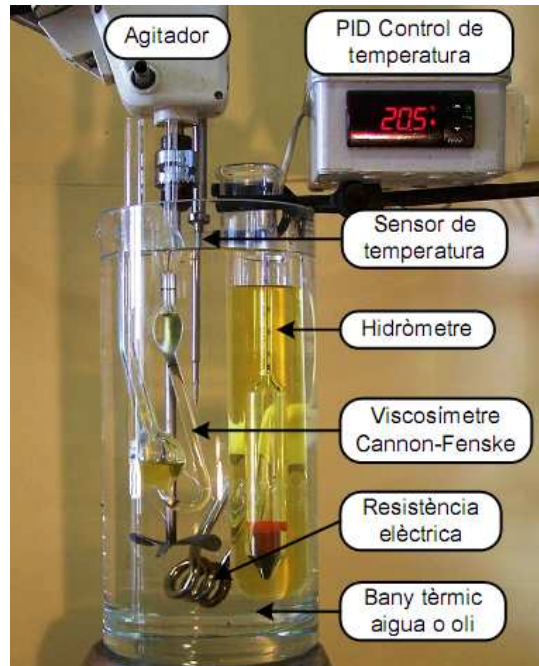


Figura 4.6 Dispositiu experimental utilitzat per realitzar les mesures de densitat i viscositat.

Les mesures de la densitat i viscositat es van realitzar en dues etapes. La primera etapa de (10 °C – 90 °C) amb bany d'aigua, i la segona etapa de (100 °C – 140 °C) amb bany d'oli. Cada mesura es va fer per triplicat i es va calcular el valor final realitzant la mitjana aritmètica de les tres mesures.

- I. **Correccions i càlcul de l'error en la mesura de la densitat.** La determinació de la densitat utilitzant un densímetre o hidròmetre calibrat d'acord amb la norma UNE 400311 (1998), és una mesura directa. Ara bé d'acord amb la norma s'ha de tenir en compte dues correccions: l'error de l'instrument i la correcció de la temperatura deguda a la dilatació del vidre. Per tant la mesura de la densitat és igual a:

$$\rho = \rho_L + C_T \quad (4.18)$$

On ρ_L és la lectura en el nivell horitzontal del líquid i C_T és la correcció de la temperatura que segons la norma UNE 400311-2 (1998) val:

$$C_T = K \cdot \rho_L (T_0 - T) \quad (4.19)$$

On K , és el coeficient de dilatació del vidre ($25 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), t_0 és la temperatura de referència a la que s'ha calibrat el densímetre (en aquest cas 20°C), i T és la temperatura del líquid que s'està mesurant. L'error de la mesura es determina segons la següent expressió:

$$\Delta\rho = \left| \frac{\partial\rho}{\partial\rho_L} \right| \cdot \Delta\rho_L + \left| \frac{\partial\rho}{\partial\Delta T} \right| \cdot \Delta T \quad (4.20)$$



On $\Delta\rho_L$, és l'error de mesura del densímetre ($\pm 0,001\text{g/cm}^3$) i ΔT és l'error associat al termòmetre ($\pm 0,3\text{ }^\circ\text{C}$).

$$\Delta\rho = |1 + K \cdot (T_0 - T)| \cdot \Delta\rho_L + |K \cdot \rho_L| \cdot \Delta T \quad (4.21)$$

- II. Correccions i càlcul de l'error en la mesura de la viscositat.** La mesura de la viscositat utilitzant un viscosímetre Cannon-Fenske és una mesura indirecta. Per determinar la viscositat es mesura el temps que tarda el líquid a passar per un capil·lar i aplicant l'equació 4.17 es determina la viscositat.

$$\eta = t \cdot C_0(T) \quad (4.17)$$

On $C_0(T)$ és la constant de calibratge del viscosímetre en funció de la temperatura de treball. Aquesta constant, està calculada pel fabricant del viscosímetre per diferents temperatures dins un rang de calibratge i està representada per la recta següent:

$$C_0 = a \cdot T + b \quad (4.22)$$

On a és l'ordenada a l'origen, b és el pendent de la recta i T la temperatura.

Per determinar l'error en la mesura de la viscositat apliquem derivades parcials a l'equació (4.23) que surt de les equacions (4.17) i (4.22).

$$\eta = t \cdot T \cdot a + t \cdot b \quad (4.23)$$

$$\Delta\eta = \left| \frac{\partial\eta}{\partial t} \right| \cdot \Delta t + \left| \frac{\partial\eta}{\partial T} \right| \cdot \Delta T + \left| \frac{\partial\eta}{\partial a} \right| \cdot \Delta a + \left| \frac{\partial\eta}{\partial b} \right| \cdot \Delta b \quad (4.24)$$

On $\Delta\eta$ és l'error de la viscositat, Δt l'error associat de la mesura del temps ($\pm 1\text{ s}$), ΔT l'error de la mesura de la temperatura ($\pm 0,3\text{ }^\circ\text{C}$), Δa i Δb és l'error associat a la mesura de la constant de calibratge, que segons el certificat de calibratge del viscosímetre és igual a $\pm 0,35\%$.

$$\Delta\eta = |a \cdot T + b| \cdot \Delta t + |a \cdot t| \cdot \Delta T + |t \cdot T| \cdot \Delta a + |t| \cdot \Delta b \quad (4.25)$$

4.7.3 Mesura de la tensió superficial

En aquesta secció es descriu el muntatge experimental utilitzat per mesurar la tensió superficial en un rang de temperatures de $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $140\text{ }^\circ\text{C}$. El dispositiu dissenyat i fabricat per l'autor d'aquest treball permet determinar la tensió superficial mitjançant el mètode del pes de la gota. El dispositiu esta forma per una agulla calibrada on es produeix el degoteig i una balança de precisió amb una resolució de $0,1\text{ mg}$.

D'altra banda, per aconseguir una major precisió i reproductibilitat en les mesures, el dispositiu es va equipar amb un regulador de cabal per tal de controlar millor el temps de formació de la gota. A les figures 4.7 i 4.8 hi ha un esquema i una fotografia del dispositiu utilitzat per fer les mesures.

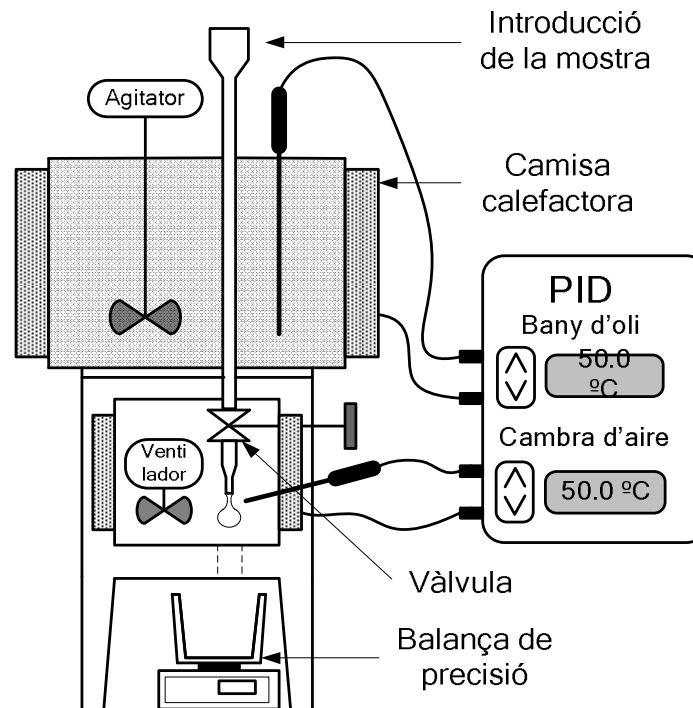


Figura 4.7 Prototip realitzat per fer les mesures de la tensió superficial en l'interval de temperatures de 10 °C – 140 °C



Figura 4.8 Imatge del dispositiu experimental on s'han dut a terme les mesures de la tensió superficial.

El dispositiu experimental de la figura 4.8 també inclou un bany tèrmic i una cambra d'aire on hi ha l'agulla on es formen les gotes. La temperatura del bany i la cambra d'aire s'ajusten automàticament per mitjà de dos controladors de temperatura PID. L'objectiu de la cambra d'aire és assegurar que la punta de l'agulla on es formen les gotes i el bany tinguin la mateixa temperatura. El temps de formació de la gota s'ajusta mitjançant una vàlvula de gas.

Tal i com s'explica en l'apartat 4.2.3 el mètode del pes de la gota consisteix en mesurar la massa de cada gota que és després d'un capil·lar. Perquè la mesura sigui representativa és necessari recollir un nombre raonablement elevat de gotes per poder fer la mitjana. Segons Shu *et al.* (2008), des del punt de vista estadístic amb 30 gotes d'una mostra és suficient per garantir la precisió i reproductibilitat d'una mesura. Aquest és el número de gotes mínim utilitzat per cada una de les mesures. Per obtenir el valor de la tensió superficial es realitzen tres mesures d'una mateixa temperatura i es calcula la mitjana aritmètica de les tres.

I. Selecció del tipus d'agulla. Segons Lee *et al.* (2008) la geometria de la punta de l'agulla on es forma la gota té un paper important en la formació i desprendiment de la gota. Existeixen diferents geometries de capil·lars, principalment classificades per agulles planes o bores esmolades “*sharp-edge*”. Segons Lee *et al.* (2008) la major influència o problema associat a l'ús de diferents geometries és la desviació de l'angle de contacte del fluid amb la superfície plana de l'agulla.

Cal tenir amb compte que en funció del tipus de líquid, les gotes es poden formar a l'interior o a l'exterior de la punta on es produeix el degoteig. Per tant, pel càlcul de la tensió superficial s'ha d'utilitzar el diàmetre en el qual es formen les gotes. En l'apartat 4.2.3 s'explica que diferents autors recomanen utilitzar un diàmetre d'agulla on el factor Φ (que relaciona el radi amb el volum de gota) es situï en l'interval de 0,6 a 1,2. En aquest estudi s'ha seleccionat un diàmetre d'agulla on aquest interval roman entre 0,73 i 0,87.

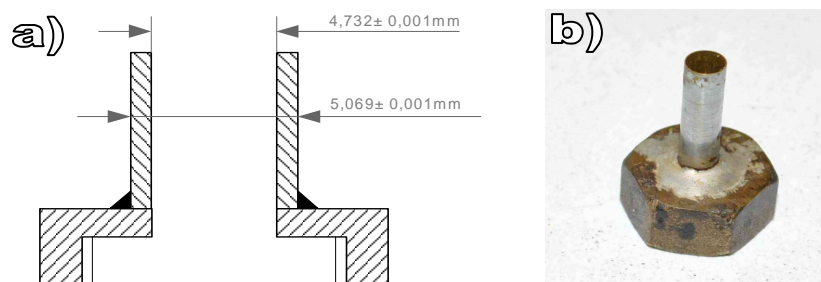


Figura 4.9 Esquema i fotografia de l'agulla utilitzada per realitzar les mesures.



II. Estudi dels efectes hidrodinàmics. Tal i com s'explica a l'apartat 4.2, els efectes hidrodinàmics són deguts a la velocitat de formació de les gotes i varien en funció del radi del capil·lar. A causa d'aquest efecte les gotes tendeixen a desprendre's abans i els resultats mesurats són pocs precisos. Això fa que degut a aquest efecte els valors mesurats de la tensió superficial siguin més alts del que ho són en realitat. D'acord amb Miller i Fairman (1998) els efectes hidrodinàmics són més importants a mida que s'incrementa la viscositat del líquid.

La majoria d'autors citats a l'apartat 4.2.3 remarquen que per disminuir els efectes hidrodinàmics convé un temps de formació de gota elevat. Per tal de poder minimitzar les conseqüències d'aquest efecte s'ha realitzat un estudi preliminar a diferents temperatures i per diferents temps de formació. A les figures 4.10 i 4.11 hi han els resultats experimentals obtinguts durant l'estudi. La mostra utilitzada en aquest estudi, és oli de gira sol, a part d'aquest oli també s'han realitzat mesures amb altres olis vegetals per corroborar resultats.

Els resultats de les figures 4.10 i 4.11 mostren que si s'augmenta la temperatura, el temps de formació de la gota disminueix. Es a dir, a temperatures baixes (10 °C) els resultats de la tensió superficial es tornen estables a partir d'un temps de formació de gota de 40 segons. S'obtenen resultats similars si s'observa les figures 4.10 i 4.11 per temperatures de 30 °C i a 80 °C el temps de formació es redueix a poc més de 30 segons. Si es continua augmentant la temperatura el temps de formació de gota disminueix, tal i com s'observa a la temperatura de 140 °C, on el temps de formació segons la figura 4.11 és d'uns 8 segons.

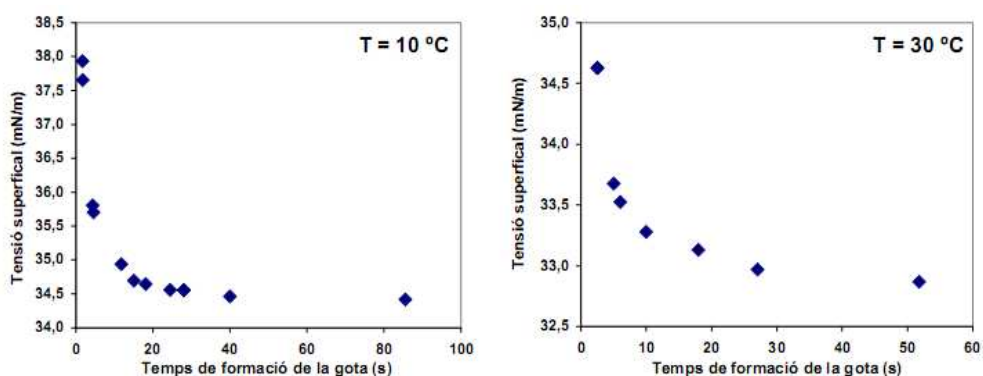


Figura 4.10 Resultats de l'estudi preliminar a temperatures de 10 i 30 °C i per diferents temps de formació.

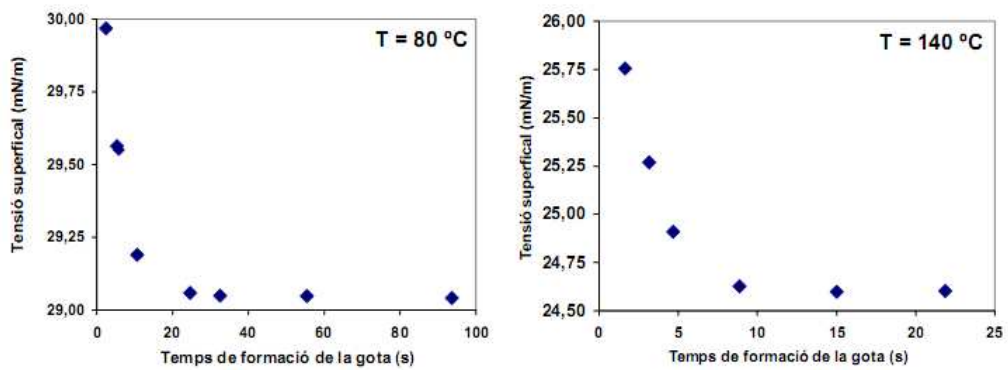


Figura 4.11 Resultats de l'estudi preliminar a temperatures de 80 i 140 °C i per diferents temps de formació.

Per evitar efectes hidrodinàmics es pren una decisió conservadora i es fixen temps mínims de formació de gota més elevats. A la taula 4.3 es mostren els temps mínims de formació de gota seleccionats.

Degut a les característiques dels propis olis, a temperatures elevades (110-140 °C), era difícil establir un flux constant de gotes. Per aquest motiu algunes mesures es realitzen a temps superiors als de la taula 4.3.

Taula 4.3 Temps mínim de formació de gota aplicat a cada mesura.

Temperatura (°C)	Temps (s)
10 - 70	50
80	45
90	40
100	35
110	30
120	25
130	20
140	15

III. Efectes de la dilatació de l'agulla. Un dels altres efectes a tenir en compte en la mesura de la tensió superficial mitjançant el mètode del pes de la gota, és la variació que experimenta el diàmetre de l'agulla quan varia la temperatura. L'expressió que s'utilitza per calcular aquesta variació es detalla a continuació:

$$r = r_0(1 + 2\alpha \cdot T^*) \quad (4.26)$$

On r_0 , és el radi de l'agulla a temperatura T_0 , α és el coeficient de dilatació lineal del material de l'agulla (en aquest cas llautó $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), r el diàmetre de l'agulla a una temperatura T i T^* és la variació de temperatura ($T^* = T - T_0$). A l'expressió 4.26 el coeficient 2α s'ha escollit per precaució, ja que donada la



geometria de l'agulla, presenta un tipus de dilatació a cavall entre dilatació lineal i superficial.

Dins l'error associat al radi del capil·lar hi ha dos tipus d'errors, l'error de mesura de l'aparell utilitzat per determinar el radi (en aquest cas un palmer amb un error de 0,001 mm) i l'efecte de la dilatació del radi de l'agulla. Per analitzar quin d'aquests errors és el més important es realitza el càlcul de l'error de l'equació 4.26.

$$\Delta r = \left| \frac{\partial r}{\partial r_0} \right| \cdot \Delta r_0 + \left| \frac{\partial r}{\partial \alpha} \right| \cdot \Delta \alpha + \left| \frac{\partial r}{\partial T^*} \right| \cdot \Delta T^* \quad (4.27)$$

$$\Delta r = \left| 1 + 2 \cdot \alpha \cdot T^* \right| \cdot \Delta r_0 + \left| 2 \cdot r_0 \cdot T^* \right| \cdot \Delta \alpha + \left| 2 \cdot \alpha \cdot r_0 \right| \cdot \Delta T^* \quad (4.28)$$

Utilitzant l'equació (4.28) per determinar l'error del radi de l'agulla en el cas més desfavorable ($T^*=120^\circ\text{C}$), resulta que aquest és pràcticament l'error de mesura del palmer. Per tant en aquest treball s'utilitzarà l'error de mesura del palmer com l'error associat al radi.

IV. Càlcul de l'error en la mesura de la tensió superficial. La determinació de la tensió superficial utilitzant el mètode del pes de la gota, és una mesura indirecta igual que la mesura de la viscositat. En aquest apartat es determina l'error de la mesura, mitjançant el càlcul de l'error. La tensió superficial segons l'equació (4.2) és igual a:

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \psi} \quad (4.2)$$

L'error es calcularà com:

$$\Delta \gamma = \left| \frac{\partial \gamma}{\partial m} \right| \cdot \Delta m + \left| \frac{\partial \gamma}{\partial \psi} \right| \cdot \Delta \psi + \left| \frac{\partial \gamma}{\partial r} \right| \cdot \Delta r \quad (4.27)$$

On Δm és la precisió de la balança on s'han realitzat les mesures (en aquest cas $\pm 0,0001$ g), $\Delta \psi$ és l'error associat al factor de correcció (2% del factor de correcció tal i com descriuen Lee *et al.* (2009)) i Δr és l'error de mesura del palmer (0,001mm).

$$\Delta \gamma = \left| \frac{g}{2 \cdot \pi \cdot \psi \cdot r} \right| \cdot \Delta m + \left| \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \psi^2} \right| \cdot \Delta \psi + \left| \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot \psi \cdot r^2} \right| \cdot \Delta r \quad (4.28)$$



4.8 Resultats experimentals

En aquesta secció es mostren els resultats realitzats a les mostres descrites a l'apartat 4.7.1. La temperatura del bany es va ajustar des de 10°C fins a 140°C i es van mesurar els valors de la densitat, viscositat i tensió superficial de totes les mostres dins aquest interval de temperatures.

4.8.1 Resultats experimentals de la densitat

En aquest apartat es mostren els resultats de la densitat. Tal i com s'explica anteriorment és molt important conèixer la dependència de la densitat amb la temperatura, per tal d'assegurar una combustió òptima de l'OVC.

Les dades han estat mesurades seguint la norma UNE 400311-2 (1998) utilitzant el dispositiu descrit a l'apartat 4.7.2. A la taula 4.3 i en el gràfic de la figura 4.12 es mostren els valors de la densitat mesurats mitjançant un hidròmetre. Dels resultats s'observa que la densitat del gasoil és molt baixa respecte els olis vegetals per qualsevol temperatura. En la mateixa taula 4.4 s'observa que els resultats del dièsel, biodièsel i l'oli de colza estan d'acord amb la normativa existent mostrada a la taula 4.1 d'aquest mateix capítol. L'error de cada una de les mesures s'ha determinat mitjançant l'equació (4.21). La taula 4.4 mostra l'error relatiu màxim per cada temperatura.

Taula 4.4. Valors de la densitat dels olis vegetals en l'interval de temperatures entre 10°C i 140°C.

Temp. (°C)	ϵ relatiu màxim (%)	Densitat ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)							
		Dièsel	BD	Colza	Gira-sol	Soja	Palma	Blat de moro	Pinyol de raïm
10	0,12	0,838	0,886	0,921	0,925	0,925	-	0,924	0,926
20	0,12	0,831	0,880	0,915	0,917	0,919	-	0,917	0,919
30	0,12	0,824	0,872	0,908	0,911	0,913	-	0,911	0,913
40	0,12	0,818	0,864	0,903	0,904	0,906	0,900	0,905	0,906
50	0,12	0,811	0,858	0,896	0,899	0,900	0,892	0,898	0,900
60	0,13	0,804	0,851	0,891	0,893	0,894	0,885	0,892	0,894
70	0,13	0,797	0,843	0,885	0,888	0,888	0,879	0,886	0,887
80	0,13	0,789	0,837	0,878	0,880	0,882	0,872	0,880	0,881
90	0,13	0,783	0,829	0,872	0,874	0,875	0,866	0,874	0,875
100	0,13	0,776	0,823	0,866	0,867	0,869	0,860	0,868	0,870
110	0,13	0,771	0,815	0,859	0,860	0,863	0,854	0,861	0,863
120	0,13	0,764	0,808	0,854	0,854	0,857	0,846	0,856	0,857
130	0,13	0,758	0,800	0,847	0,847	0,850	0,841	0,849	0,851
140	0,13	0,752	0,791	0,840	0,841	0,843	0,833	0,842	0,844



A la taula 4.5 és mostra un resum dels paràmetres més rellevants obtinguts mitjançant la regressió lineal realitzada aplicant l'equació (4.5) al conjunt de mostres de la taula 4.4.

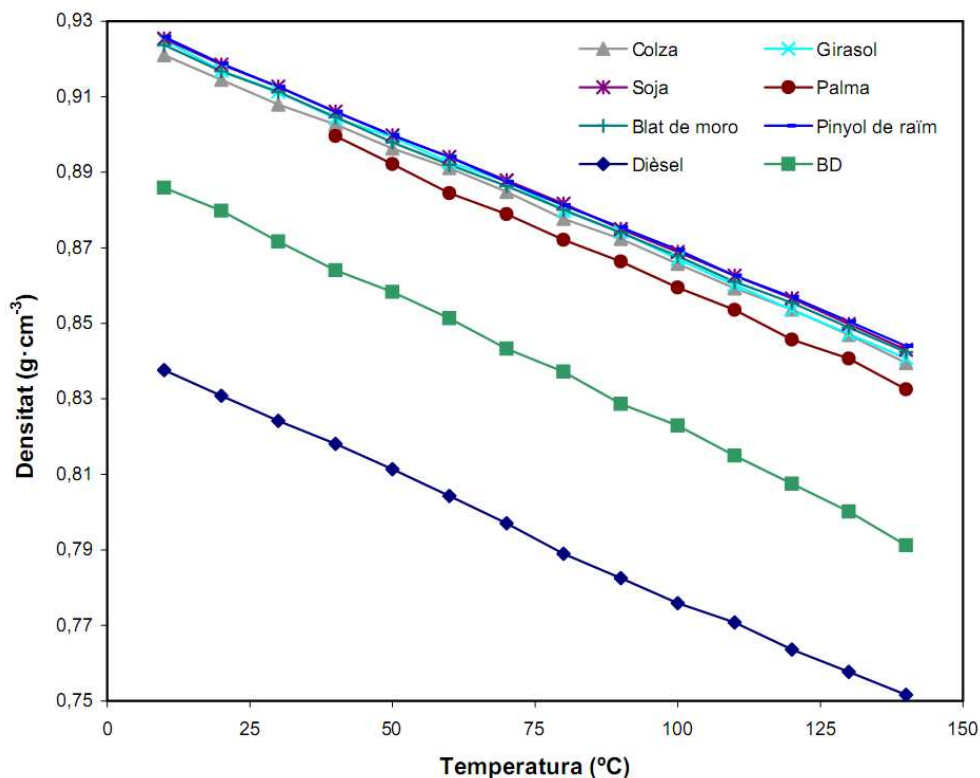


Figura 4.12. Valors de la densitat dels olis vegetals, el biodièsel i dièsel en l'interval de temperatures mesurades (10 °C i 140 °C).

Taula 4.5 Paràmetres rellevants en resultant de l'ajust de mínims quadrats de la relació densitat respecte la temperatura.

Mostra	a	b ($\times 10^{-4}$)	r^2	F_{calc} ($\times 10^4$)	F_{tab}
Dièsel	0,8442	-67.009	0,99911	1,3466	4, 7472
BD	0,8938	-72.073	0,99932	1,7554	4, 7472
Colza	0,9273	-61.837	0,99945	2,1884	4, 7472
Gira-sol	0,9310	-64.145	0,99920	1,4907	4, 7472
Soja	0,9315	-62.790	0,99985	8,0160	4, 7472
Palma ^a	0,9250	-65.612	0,99900	0,9018	5,1174
Blat de moro	0,9295	-62.053	0,99983	6,9725	4, 7472
Pinyol de raïm	0,9314	-62.343	0,99982	6,7749	4, 7472

^aànàlisis per $T \geq 40^\circ\text{C}$, ja que l'oli de palma és sòlid per sota de 40°C .

Els resultats del test F mostrats a la Taula 4.5 indiquen clarament que la densitat de totes les mostres estudiades segueix fidelment una dependència lineal amb la temperatura, sent la regressió lineal estadísticament significativa per a un nivell de confiança del 95% en tots els casos. A més s'han obtingut coeficients de correlació elevats per a totes les mostres analitzades.



Analizant els resultats de la taula 4.5 es dedueix que el biodièsel i el dièsel són els carburants, pels quals la dependència entre la densitat i la temperatura és més pronunciada (pendent b de la recta de regressió major). Pel que fa als olis vegetals aquesta dependència és molt similar en tots ells. Finalment dels resultats de la taula 4.4 s'observa que escalfant qualsevol dels olis vegetals estudiats fins a una temperatura de 120 °C, la seva densitat s'assembla a la del biodièsel quan treballa entre 40-50 °C, valor pel qual els sistemes d'injecció dels motors dièsel actuals funcionen perfectament.

4.8.2 Resultats experimentals de la viscositat

La viscositat cinemàtica és un paràmetre clau per obtenir una atomització adequada del carburant en el sistema d'injecció. La taula 4.6 mostra la viscositat cinemàtica de les diferents mostres d'olis vegetals analitzades, biodièsel i dièsel.

Les mesures han estat obtingudes utilitzant un viscosímetre Cannon-Fenske, d'acord amb la norma UNE 400313 (1998). El dispositiu experimental utilitzat per realitzar les mesures es mostra a l'apartat 4.7.2. Aquest és el mateix dispositiu utilitzat per fer les mesures de la densitat. A la taula 4.6 s'observa que els resultats del dièsel, biodièsel i l'oli de colza estan d'acord amb la normativa existent mostrada a la taula 4.1 d'aquest mateix capítol.

Taula 4.6 Valors de la viscositat dels olis vegetals dins l'interval de temperatures entre 10°C i 140°C.

Temp. (°C)	ϵ relatiu màxim (%)	Viscositat cinemàtica ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)							
		Dièsel	BD	Colza	Gira-sol	Soja	Palma	Blat de moro	Pinyol de raïm
10	0,63	5,39	9,00	119,48	118,72	107,62	-	113,39	100,63
20	0,72	4,15	6,78	74,19	73,45	67,12	-	70,29	64,32
30	0,81	3,30	5,30	48,88	48,46	44,69	-	46,54	42,94
40	0,92	2,70	4,26	34,06	33,78	31,42	45,34	32,53	30,19
50	1,03	2,26	3,51	24,68	24,48	23,00	28,19	23,74	22,29
60	1,15	1,92	2,94	18,62	18,52	17,47	20,84	17,96	17,04
70	0,64	1,64	2,51	14,48	14,44	13,67	15,60	14,01	13,34
80	0,69	1,43	2,16	11,58	11,53	11,17	12,35	11,39	10,88
90	0,77	1,27	1,90	9,45	9,44	9,13	9,94	9,34	8,96
100	0,85	1,14	1,69	7,89	7,78	7,71	8,21	7,83	7,53
110	0,94	1,03	1,51	6,70	6,50	6,58	6,88	6,65	6,42
120	0,78	0,93	1,36	5,86	5,62	5,68	5,85	5,70	5,49
130	0,82	0,85	1,23	5,09	4,91	4,99	5,02	4,93	4,77
140	0,86	0,78	1,13	4,47	4,37	4,45	4,38	4,34	4,21



Els resultats de la taula 4.6 mostren que la viscositat cinemàtica del dièsel és inferior a la dels olis vegetals purs per a una temperatura determinada, però si s'escalfa l'oli degudament aquests últims poden arribar a viscositats similars a les del dièsel quan aquest està a temperatura ambient. L'error de cada una de les mesures s'ha determinat mitjançant l'equació (4.25). La taula 4.6 mostra l'error relatiu màxim per cada temperatura.

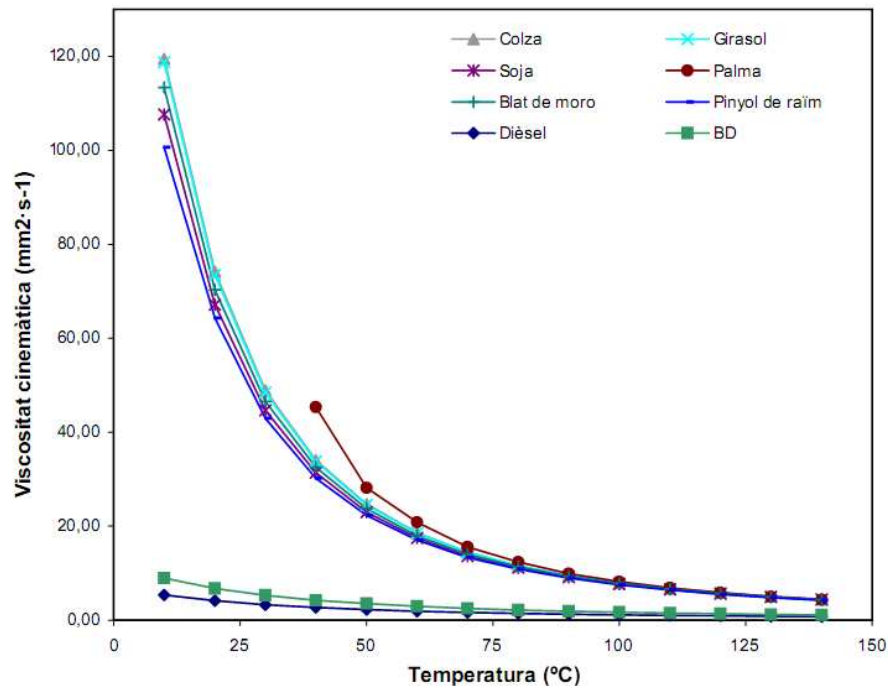


Figura 4.12 Valors de la viscositat dels olis vegetals, el biodièsel i dièsel dins l'interval de temperatures mesurades (10 °C i 140 °C).

A partir de les dades experimentals mostrades a la taula 4.6 i utilitzant l'equació (4.9), mitjançant un ajust aplicant mínims quadrats es pot caracteritzar la dependència de la viscositat cinemàtica amb la temperatura. A la taula 4.7 hi ha un resum dels paràmetres obtinguts de l'ajust per mínims quadrats aplicant la regressió lineal de l'equació (4.9).

Taula 4.7 Paràmetres rellevants de l'ajust de mínims quadrats de la relació viscositat respecte la temperatura

Mostra	A	B	C	r^2	$F_{\text{calc}} (x10^4)$	F_{tab}
Dièsel	-1,2202	-499,62	373853,59	0,999949	23,34	47,4720
BD	-0,8412	-598,31	412410,30	0,999957	27,71	47,4720
Colza	2,5315	-2724,34	951274,72	0,999965	34,57	47,4720
Gira-sol	1,9493	-2358,16	893322,03	0,999928	16,61	47,4720
Soja	2,7247	-2801,29	948792,52	0,999929	16,95	47,4720
Palma ^a	4,5613	-4444,00	1313500,49	0,998765	0,73	51,1740
Blat de moro	2,1769	-2469,25	902448,54	0,999838	7,39	47,4720
Pinyol de Raïm	1,7625	-2154,47	837480,85	0,999856	8,36	47,4720

^aànàlisi per $T \geq 40^\circ\text{C}$, ja que l'oli de palma és sòlid per sota de 40°C .



Dels resultats mostrats a la taula 4.7 es dedueix que l'expressió (4.10) es compleix per a les mostres analitzades, obtenint en tots els casos un coeficient de correlació elevat. A més, per totes les mostres analitzades els resultats són estadísticament significatius per a un nivell de confiança del 95%, segons el *test F*.

Dels resultats dels models de regressió de la Taula 4.6 es dedueix que escalfant qualsevol dels olis vegetals estudiats fins a una temperatura de 120°C, la seva viscositat disminueix fins a al voltant de $5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, valor pel qual els sistemes d'injecció dels motors dièsel actuals funcionen perfectament segons Mohamed i Selim (2009).

4.8.3 Resultats experimentals de la tensió superficial

L'estudi de la tensió superficial dels olis vegetals és un dels objectius d'aquesta tesi, perquè hi ha pocs estudis en la bibliografia actual. La tensió superficial junt amb la densitat i la viscositat són els paràmetres més importants que controlen la formació de la gota.

En aquest apartat es realitza la mesura de la tensió superficial de les 8 mostres de combustibles detallades en l'apartat 4.7.1. Aquesta es mesura mitjançant el mètode del pes de la gota detallat a l'apartat 4.2.3. Els resultats i l'error relatiu màxim determinat mitjançant l'equació (4.28) es mostren a la taula 4.8 i a la figura 4.14.

Taula 4.8. Valors de la tensió superficial dels olis vegetals en l'interval de temperatures entre 10°C i 140°C.

Temp. (°C)	ϵ relatiu màxim (%)	Tensió superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)							
		Dièsel	BD	Colza	Gira-sol	Soja	Palma	Blat de moro	Pinyol de raïm
10	2,39%	29,00	32,51	34,47	34,63	34,60	-	34,47	34,58
20	2,41%	28,04	31,70	33,83	33,95	33,85	-	33,80	33,89
30	2,42%	27,43	30,90	32,99	33,10	33,16	-	32,86	33,14
40	2,43%	26,38	30,05	32,12	32,33	32,43	31,51	32,20	32,26
50	2,44%	25,52	29,11	31,28	31,50	31,62	30,74	31,37	31,51
60	2,46%	24,79	28,00	30,53	30,74	30,72	29,98	30,58	30,78
70	2,47%	24,04	27,19	29,76	29,97	30,00	29,18	29,84	30,02
80	2,49%	23,18	26,27	29,05	29,21	29,18	28,45	29,00	29,21
90	2,50%	22,38	25,51	28,34	28,57	28,39	27,82	28,16	28,52
100	2,52%	21,67	24,67	27,58	27,69	27,72	27,14	27,57	27,80
110	2,53%	21,07	23,71	26,74	27,02	27,20	26,45	26,88	27,16
120	2,55%	20,34	22,77	26,05	26,31	26,46	25,68	26,10	26,43
130	2,57%	19,31	22,09	25,54	25,45	25,79	25,05	25,34	25,87
140	2,59%	18,62	21,20	24,66	24,82	25,05	24,39	24,65	25,06

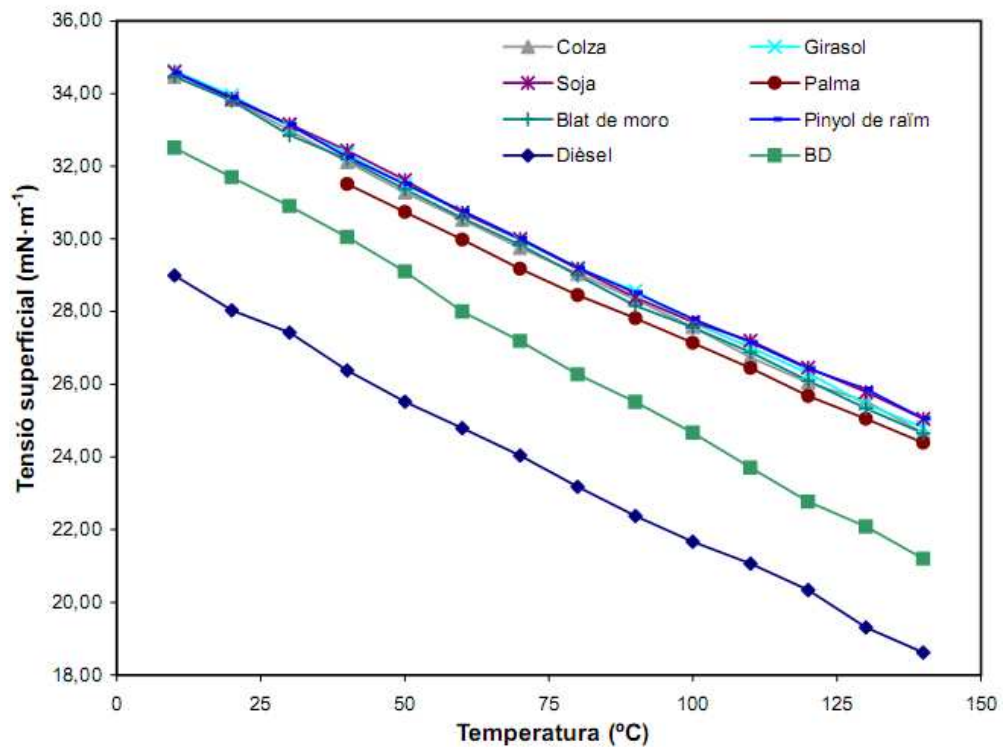


Figura 4.14. Valors de la densitat dels olis vegetals, el biodièsel i dièsel en l'interval de temperatures mesurades (10 °C i 140 °C).

La taula 4,9 mostra un resum dels paràmetres més rellevants relacionats amb la tensió superficial enfront de la temperatura, d'acord amb l'expressió (4.12) obtinguda a partir d'un conjunt de mostres analitzades.

Taula 4.9 Paràmetres importants resultant de l'ajust de mínims quadrats de la relació de la tensió superficial respecte la temperatura

Mostra	D	E ($\times 10^{-4}$)	r^2	$F_{calc} (\times 10^4)$	F_{tab}
Dièsel	29,6168	-0,0789	0,99863	0,874	4,7472
BD	33,4409	-0,0881	0,99932	0,7629	4,7472
Colza	35,1907	-0,0758	0,99903	1,2302	4,7472
Gira-sol	35,3447	-0,0758	0,9996	2,9378	4,7472
Soja	35,2692	-0,074	0,99841	0,7525	4,7472
Palma ^a	34,2366	-0,0709	0,99912	1,0219	5,1174
Blat de moro	35,1873	-0,076	0,99932	1,7629	4,7472
Pinyol de raïm	35,2526	-0,0735	0,99897	1,1586	4,7472

^a anàlisis per $T \geq 40^\circ\text{C}$, ja que l'oli de palma es sòlid per sota de 40°C .

Els resultats de la taula 4.9 indiquen que l'equació (4.10) es compleix en les mostres estudiades, doncs s'obté en totes les mostres analitzades coeficients de correlació molt propers a 1.

Les normes europees relacionades amb el dièsel i el biodièsel no estableixen cap valor específic de tensió superficial (EN590 2009; EN14214 2009). No obstant això aquestes dues normes estableixen un límit per la viscositat cinemàtica a una



temperatura de 40 °C. La tensió superficial del dièsel mesurada a aquesta temperatura és aproximadament 26 mN·m⁻¹. Observant la taula 4.8 es dedueix que cal escalfar els diferents olis a una temperatura superior o igual a 120 °C per obtenir aquest valor de tensió superficial.

4.8.4 Relació entre la viscositat cinemàtica i la densitat

En l'apartat 4.4 es destaca la importància de disposar d'una relació matemàtica entre la densitat i la viscositat d'un determinat oli vegetal. Per caracteritzar la dependència entre la densitat i la viscositat s'ha realitzat un ajust per mínims quadrats, d'acord a l'equació (4.13). El resultat de les dependències és mostra a la figura 4.15.

Observant la figura 4.15 es comprova que existeix una relació de linealitat entre la densitat i la inversa de l'arrel quadrada de la viscositat, corroborant la predicció de l'equació (4.13). La taula 4.10 mostra un resum dels paràmetres més rellevants obtinguts de l'ajust per mínims quadrants aplicat a la regressió lineal suggerida per l'equació (4.13).

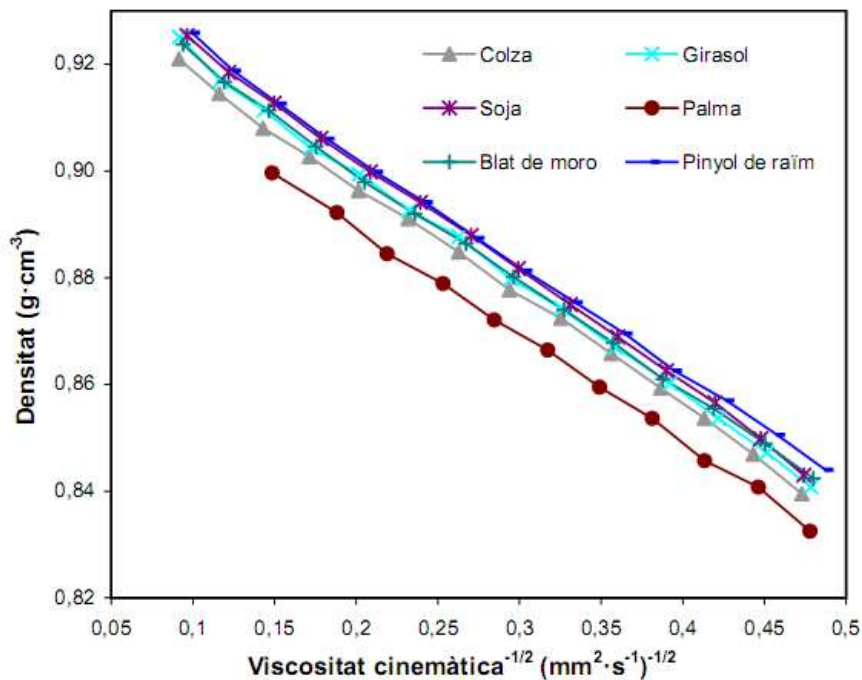


Figura 4.15 Dependència de la densitat amb (viscositat cinemàtica)^{-1/2} per als olis vegetals analitzats.



Taula 4.10 Paràmetres resultant de l'ajust de mínims quadrats entre la densitat i viscositat^{-1/2}.

Mostra	F	G	r ²	F _{calc} (x10 ⁴)	F _{tab}
Dièsel	7,1833	-8,0456	0,9989	1,1331	4,7472
BD	6,1125	-6,5067	0,9971	0,4123	4,7472
Colza	4,5331	-4,8285	0,999	1,2986	4,7472
Gira-sol	4,4707	-4,7447	0,9988	0,9804	4,7472
Soja	4,4546	-4,7147	0,9993	1,8284	4,7472
Palma ^a	4,6144	-4,9634	0,999	0,9283	5,1174
Blat de moro	4,5604	-4,844	0,9993	1,8063	4,7472
Pinyol de raïm	4,5744	-4,8436	0,9991	1,3833	4,7472

^a anàlisis per T ≥ 40°C, ja que l'oli de palma es sòlid per sota de 40°C.

Els resultats mostrats a la taula 4.10 indiquen que l'equació (4.13) es compleix per les mostres analitzades d'olis vegetals, biodièsel i dièsel, obtenint en tots els casos un coeficient de correlació elevat. A més, per a tots els casos analitzats els resultats són estadísticament significatius per a un nivell de confiança del 95%. Per tant, a partir de la mesura de la densitat es pot realitzar una bona estimació de la viscositat cinemàtica per a les mostres analitzades i pel rang de temperatures mesurat (10 °C a 140 °C)

4.8.5 Relació entre la tensió superficial i la densitat

Tal i com es detalla a l'apartat 4.5, la tensió superficial i la densitat decreixen linealment quan incrementem la temperatura. Per tant, la tensió superficial i la densitat d'una mostra donada estan vinculades per una relació lineal tal i com es defineix a l'equació (4.14).

Aquesta relació matemàtica és particularment important perquè la mesura de la densitat és molt simple, ràpida i econòmica. Per contra, la mesura de la tensió superficial és lenta, requereix d'un instrument complex i un tècnic de laboratori qualificat. Per tant, una equació matemàtica que ens relacioni la tensió superficial i la densitat és molt interessant. La figura 4.16 mostra la relació experimental obtinguda entre la tensió superficial i la densitat.

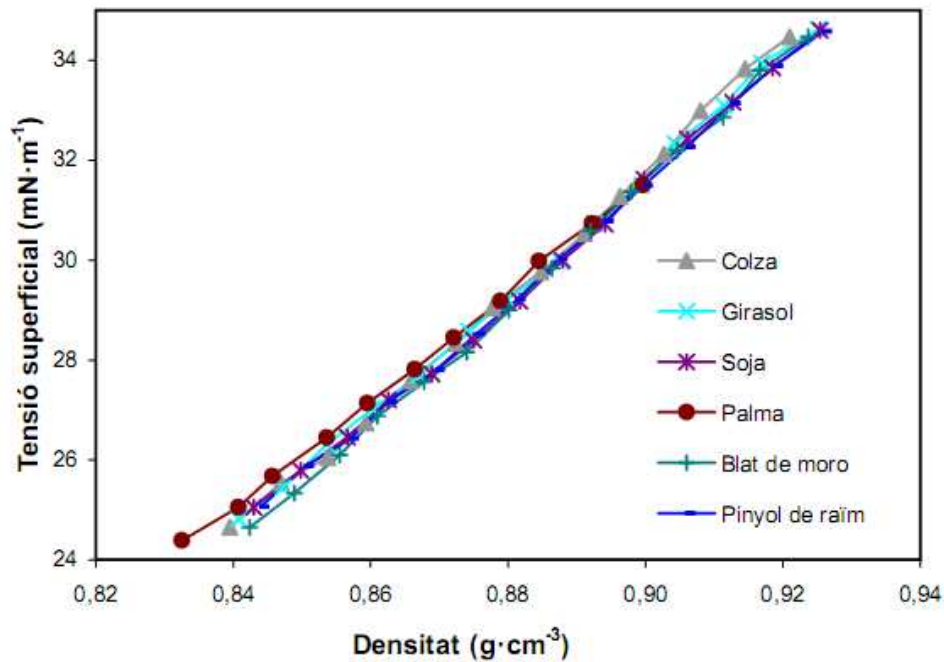


Figura 4.16 Dependència entre la tensió superficial i la densitat per totes les mostres analitzades.

A la taula 4.11 hi ha els paràmetres estadístics més rellevants de la relació entre la tensió superficial i la densitat en la forma expressada per l'equació (4.12), pel conjunt de mostres analitzades. Aquests resultats indiquen que l'equació (4.12) es compleix, perquè s'obté un coeficient de correlació elevat.

Conseqüentment a partir de la mesura de la densitat es pot obtenir de forma ràpida i acurada el valor de la tensió superficial.

Taula 4.11 Paràmetres resultant de l'ajust de mínims quadrats de la relació entre la tensió superficial i la densitat.

Mostra	H	I	r ²	F _{calc} (x10 ⁴)	F _{tab}
Dièsel	-69,7669	117,7297	0,99831	0,7077	4,7472
BD100	-75,7543	122,15942	0,99802	0,6035	4,7472
Colza	-78,4201	122,4951	0,99749	0,4747	4,7472
Gira-sol	-74,6917	118,2017	0,99821	0,6701	4,7472
Soja	-74,6093	117,9688	0,99767	0,5147	4,7472
Palma ^a	-65,7908	108,137	0,99878	0,7343	4,7472
Blat de moro	-78,7543	122,5798	0,99883	1,0271	4,7472
Pinyol de raïm	-74,581	117,9156	0,99893	1,1157	4,7472

^a anàlisis per T ≥ 40°C, ja que l'oli de palma es sòlid per sota de 40°C.



4.9 Conclusions

Els olis vegetals purs poden ser utilitzats com a carburant en un motor dièsel si prèviament es preescalfen a una temperatura apropiada. En aquest treball s'ha realitzat un estudi experimental a partir del qual s'ha determinat la temperatura òptima de preescalfament, establint-se al voltant dels 120°C per a tots els olis vegetals analitzats.

S'ha realitzat un estudi experimental per analitzar la dependència respecte la temperatura de la densitat, viscositat cinemàtica i tensió superficial de diferents olis vegetals, biodièsel i dièsel. S'han establert unes relacions matemàtiques que relacionen la temperatura amb aquests paràmetres físics, els valors dels quals s'han ajustat matemàticament mitjançant models de regressió. Aquests paràmetres físics (densitat, viscositat i tensió superficial) són molt importants per obtenir una atomització adequada del carburant en el sistema d'injecció de motors dièsel. A més s'ha establert una relació matemàtica de dependència entre la densitat, viscositat i tensió superficial d'un oli vegetal. D'aquesta manera es pot obtenir una bona estimació de la viscositat o la tensió superficial a partir de la mesura de la densitat.

En la part experimental es demostra que escalfant adequadament l'oli vegetal just abans d'entrar al sistema d'injecció, es pot disminuir la densitat, la viscositat i la tensió superficial a valors molt semblats als del biodièsel i dièsel. D'aquesta manera es pot garantir una combustió adequada dels olis analitzats quan s'utilitzen com a carburant. En motors dièsel actuals no modificats.

Els sistemes actuals preescalfen els OVCs a temperatures properes a 70 °C. Tot i això, els estudis realitzats a l'apartat 4.8 mostren que la temperatura òptima on les propietats fisico-químiques dels OVCs són similars a les del gasoil es troba al voltant dels 120 °C.

Les dades obtingudes en aquest treball poden ser molt valuoses per a altres camps de l'enginyeria, com per exemple en el disseny de sistemes de bombeig o transports de líquids, fabricació d'unitats de destil·lació, bescanviadors de calor o reactors per a olis vegetals.



Capítol 5 Conclusions, aportacions i treball de futur

En aquest capítol s'exposen les conclusions conjuntament amb les aportacions d'aquesta tesi, les publicacions realitzades i el treball de futur.

5.1 Conclusions

En aquesta tesi, mitjançant la metodologia de l'ACV, s'han realitzat dos estudis ambientals: l'ús d'OVC de colza com a combustible en un camió i l'ús de la BFP com a combustible per calderes domèstiques. A més a més, també s'ha determinat la temperatura òptima a la que convé escalfar diferents olis vegetals (colza, blat de moro, pinyol de raïm, palma, soja i gira-sol) per ser utilitzats com a carburant en un motor dièsel actual, realitzant una caracterització dels paràmetres físico-químics més determinants per una correcta injecció (densitat, viscositat i tensió superficial).

En el Capítol 2 de la tesi s'ha comparat ambientalment l'oli de colza amb el biodièsel i s'han considerat dos tipus de categories d'impacte (no toxicològiques i toxicològiques) utilitzant els mètodes d'avaluació segons l'EDIP i el CML. S'ha arribat a les conclusions següents:

- La majoria de categories avaluades mostren que l'OVC és ambientalment més favorable que el BD. La principal contribució als impactes és deguda a les emissions del camp (especialment N_2O) i les emissions del tub d'escapament del camió (principalment NO_x).



- Els processos de transesterificació i el d'extracció amb hexà són els que tenen més impacte ambiental de totes les etapes de fabricació de l'oli, tant en el sistema de l'OVC com en el del BD.
- Les principals incerteses en el sistema de l'OVC i del BD es detecten en l'assignació de càrregues ambientals al tortó, les emissions de N_2O de les terres de cultiu i les emissions del camió. S'ha dut a terme una anàlisi de sensibilitat per avaluar aquestes incerteses en les hipòtesis utilitzades en l'ACV. Aquesta anàlisi mostra un efecte mínim sobre els resultats i per tant, no s'alteren les conclusions de l'estudi.
- En totes les categories estudiades el procés de cultiu és favorable al BD, ja que té un major rendiment en l'extracció i per tant, necessita menys terres de conreu que l'OVC. Malgrat això, el sistema de fabricació del BD a nivell global és més contaminant en la major part de les categories degut a que està format per més processos i aquests són més contaminats que els que pertanyen a l'OVC.
- Per últim assenyalar que una producció a gran escala de l'OVC portaria els mateixos problemes que té la fabricació a gran escala de biodièsel, com per exemple la competència amb els aliments i la desforestació. Per tant, l'OVC és una opció viable de biocombustible només si es produeix a petita escala i, a més, té l'avantatge que tanca el cicle dels coproductes generats.

Al Capítol 3 s'ha realitzat una ACV de la BFP que s'utilitza en forma d'estella en calderes domèstiques, comparant-la amb l'ús de gasoil com a combustible. La BFP analitzada en aquesta ACV està extreta en boscos mediterranis, de forma respectuosa amb el medi, afavorint la formació i conservació del bosc. Els resultats, han estat classificats i avaluats seguint la mateixa sistemàtica utilitzada en el Capítol 2 i les conclusions que s'extrauen es detallen a continuació:

- Els resultats de l'ACV, mostren que l'ús de la BFP és ambientalment favorable a l'alternativa del gasoil en 13 de les 15 categories d'impacte avaluades.
- El procés del cicle de vida que més contribueix en els dos sistemes avaluats (BFP i gasoil), és el procés de combustió en la caldera, degut principalment a l'emissió de contaminants com el CO_2 , SO_2 , partícules, o CO entre altres. En el cas de la caldera de BFP les emissions descrites a la bibliografia presenten variacions importants, ja que depenen fortament del tipus de caldera i de l'origen de la biomassa cremada.



- Les principals incerteses en el sistema de la BFP i del gasoil es troben en les emissions de la caldera. S'ha realitzat una anàlisi de sensibilitat per determinar l'efecte que tindrien variacions de les emissions de la caldera en els resultats finals de l'estudi. Els resultats mostren que aquestes emissions afecten diverses categories, però tot i així, inclús en el pitjor escenari possible (amb les emissions més altes per a la BFP trobades a la literatura, que no es corresponen amb cap caldera real), els resultats són favorables a la BFP en la majoria de les categories analitzades.

En el capítol 4 s'ha dut a terme una caracterització de sis olis vegetals mitjançant la mesura de la densitat, la viscositat i la tensió superficial. L'objectiu d'aquesta caracterització és determinar la temperatura òptima de preescalfament dels OVC per ser utilitzats com a carburant en un motor dièsel actual. En base als resultats experimentals obtinguts, les conclusions d'aquest capítol són les següents:

- La temperatura òptima de preescalfament s'ha establert per tots els olis vegetals analitzats al voltant de 120 °C. A aquesta temperatura els olis estudiats tenen valors similars de densitat, viscositat i tensió superficial als del gasoil a temperatura ambient. Aquests resultats contrasten amb la temperatura a la que es preescalfen els olis actualment, al voltant de 70 °C.
- Conjuntament amb la caracterització dels olis s'ha estudiat la dependència de la temperatura amb la densitat, viscositat i tensió superficial. S'ha pogut calcular els paràmetres de les equacions matemàtiques que relacionen el comportament de cada una de les propietats analitzades –densitat, viscositat i tensió superficial– amb la temperatura. S'ha comprovat la bondat de l'ajust d'aquestes equacions amb els resultats experimentals obtenint resultats molt satisfactoris.
- S'ha comprovat que a partir de la mesura de la densitat d'un oli es pot realitzar una bona estimació de la viscositat i de la tensió superficial. Aquests resultats són interessants ja que la densitat és molt fàcil, ràpida i econòmica de mesurar, cosa que no succeeix amb la mesura de la viscositat o de la tensió superficial.

5.2 Aportacions d'aquesta tesi

Les aportacions d'aquesta tesi es separen en dos apartats. En un primer apartat s'exposen les aportacions fetes en els capítols 2 i 3 referents a les anàlisis de cicle de vida de l'oli de colza i de la BFP, mentre que en un altre apartat es detallen les aportacions fetes en l'apartat de caracterització dels olis.



5.2.1 Aportacions de l'ACV de l'oli de colza i el de la BFP

Les principals aportacions de l'ACV de l'oli de colza, són dues. Per una banda els resultats de la comparació ambiental realitzada (usar oli cru de colza directe com a combustible en un motor dièsel actual o usar-lo una vegada convertit a biodièsel), considerant colza cultivada en una àrea mediterrània seca, aquest estudi és innovador i no es trobava descrit a la bibliografia.

Per altra banda, s'han aportat les dades d'inventari recollides, on hi ha descrit cada un dels processos amb les corresponents entrades i sortides de matèria i energia. La recopilació de dades més destacable es troba en el procés de cultiu de la llavor, ja que són dades característiques de la zona mediterrània, les quals no es trobaven publicades abans de fer aquest treball.

En el cas de la comparació ambiental entre la BFP i el gasoil per ser utilitzats com a combustible en calderes domèstiques es destaca com a aportacions els resultats obtinguts de l'estudi realitzat i les dades de l'inventari, concretament les dades de l'extracció de fusta de boscos mediterranis.

5.2.2 Aportacions referents a la caracterització dels olis

Al capítol 4 d'aquesta tesi s'ha realitzat una caracterització de les propietats de 6 olis vegetals. Les aportacions per una banda són la publicació dels resultats de la densitat, viscositat i tensió superficial de 6 olis. En la bibliografia científica publicada no s'ha trobat cap publicació que agrupi els resultats de 6 mostres amb un rang tant ampli de temperatures.

S'ha determinat la temperatura òptima a la que convé preescalfar diferents olis vegetals (colza, blat de moro, pinyol de raïm, palma, soja i gira-sol) per ser utilitzats com a carburant en un motor dièsel actual, aquesta temperatura és d'aproximadament 120 °C.

Una altra aportació és l'expressió matemàtica que permet relacionar la densitat i la tensió superficial junt amb la verificació de l'equació que relaciona la densitat amb la viscositat. En aquesta tesi s'ha comprovat l'ajust d'aquestes equacions mitjançant dos mètodes, el test F i r^2 . Aquestes expressions permeten donar un valor aproximat de la viscositat i la tensió superficial a partir de la mesura de la densitat.

L'última aportació destacable en aquest apartat de la tesi, és que s'ha comprovat que es pot determinar la viscositat i la tensió superficial a partir de la mesura de la densitat, amb la precisió necessària per aquest tipus d'aplicació.



S'han posat a punt un dos muntatges experimentals amb bany tèrmic i regulació de temperatura per determinar la viscositat i la tensió superficial dins el rang de temperatura analitzat.

5.2.3 Treballs publicats

I. Articles científics en revistes indexades.

- Esteban B, Baquero G, Puig R, Riba J-R, Rius A. "Is it environmentally advantageous to use vegetable oil directly as biofuel instead of converting it to biodiesel?" *Biomass Bioenergy* (35):1317-1328 (2011).
- Baquero G, Esteban B, Puig R, Riba J-R, Rius A., "Small-scale production of straight vegetable oil from rapeseed and its use as biofuel in the Spanish territory." *Energy Policy* 38(1): 189-196, (2010).
- Riba J-R, Esteban B, Baquero G, Puig R, , Rius A. "Characterization of physical properties of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines" *Afinidad* (67):100-106 (2010).
- Esteban B, Riba J-R, , Baquero G, Puig R, , Rius A. "Improved Heating of Straight Vegetable Oils to be Used as Fuel in Existing Diesel." Sotmès a la revista *Biomass and Bioenergy* el gener de 2011.
- Esteban B, Riba J-R, , Baquero G, Puig R, , Rius A. "Characterization of Surface Tension of Vegetable Oils to be Used as Fuel in Diesel Engines." Sotmès a la revista *Fuel* el febrer de 2011.

II. Capítols de llibres.

- Baquero G, Esteban B, Riba J-R, Puig R, Rius A. "Use of rapeseed straight vegetable oil as fuel produced in small-scale exploitations." *Biofuel / Book 4* (ISBN 978-953-307-480-1). Ed. In-Tech. Acceptat i en 2a revisió a maig de 2011.

III. Participació en congressos i seminaris.

- Esteban B, Baquero G, Riba J-R, Puig R, Rius A. "LCA of Forest Chips Versus Diesel Boilers in the Mediterranean Region" Session Reference: VP5.1.1.9 9th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin (Alemanya), 6-10 de juny de 2011.



- Esteban B., Utilització de l'oli de colza com a biocarburant en explotacions agrícoles. IRTA (Mas de Bover, Constantí, Tarragona). Presentació: "Estudi econòmic de la producció i ús d'oli vegetal per autoconsum agrícola." 16 de desembre de 2009.

IV. Documents *cientificotècnics*.

- Esteban, B. *et al.*, Fitxa tècnica 08: "Utilització de l'oli de colza com a biocarburant en explotacions agrícoles." Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural, Generalitat de Catalunya. Gener 2010. accessible a:
http://www.ruralcat.net/web/guest/gecnews.module.ruralcat/journal_content/56_INSTANCE_8hUE/10136/1792088
- Baquero, G. *et al.*, Fitxa tècnica 09: "Estudi econòmic de l'oli de colza com a biocarburant en explotacions agrícoles." Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural, Generalitat de Catalunya. Febrer 2010. Accessible a: http://www.ruralcat.net/web/guest/gecnews.module.ruralcat-/journal_content/56_INSTANCE_8hUE/10136/1798383

5.3 Treball de futur

A continuació es presenten les extensions o futures línies d'investigació que queden obertes després de la realització d'aquesta tesi. S'exposen en dos apartats, un primer apartat amb el treball de futur de les dues anàlisis ambientals, i un segon apartat amb el treball de futur de la caracterització dels olis vegetals.

5.3.1 Treball de futur de l'ACV de l'oli de colza i el de la BFP

En aquesta tesi s'ha realitzat l'anàlisi ambiental de dos biocombustibles comparant-los amb el seus substituïts naturals. El treball de futur que es planteja és completar aquest estudi amb l'anàlisi social i econòmic. D'aquesta manera es podrà avaluar de forma completa la sostenibilitat de l'OVC i la BFP.

Altres línies de futur que queden obertes serien les avaluacions ambientals d'altres biocombustibles disponibles en el territori estudiat com poden ser residus agrícoles (per exemple palla, sarments o altres).



5.3.2 Treball de futur de la caracterització dels olis vegetals

En el capítol 4 d'aquesta tesi s'ha realitzat una caracterització de sis olis vegetals.

Les línies de futur que queden obertes són les següents:

- Ampliar la caracterització i parametrització dels olis vegetals fins a la temperatura del punt de fum, que és la temperatura en la qual els olis vegetals comencen a emetre fum i a descompondre's.
- Buscar altres mètodes més ràpids i fàcils d'aplicar que permetin parametritzar els olis. Una d'aquestes tècniques podria ser l'espectrofotometria IR.
- Modificar el dispositiu experimental per realitzar mesures de la tensió superficial fins a temperatures del punt de fum i comprovar el seu comportament.



Bibliografia

- **Abolle, A., Kouakou, L., et al.**, "The viscosity of diesel oil and mixtures with straight vegetable oils: Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower." *Biomass & Bioenergy* 33(9): 1116-1121, 2009.
- **Adamson, W.A., Gast, P.A., et al.**; Eds. (1997). "Physical Chemistry of Surfaces." New York, Wiley-Interscience publication, 1997.
- **AEAP.** (2007). "Anuario de Estadística Agrolimentario y Pesquero." Consultat 2009 del juliol, informació disponible a: <http://www.mapa.es/es/estadistica/pags/anuario/introduccion.htm>.
- **AEM,** "Ministerio de Medio ambiente y medio rural y marítimo. Anuario de estadística agroalimentaria 2007, Madrid." 2008.
- **AFG.** (2006). "Atlas de la biomasa forestal primaria en bosques cultivados de Galicia." Asociación Forestal de Galicia, informació disponible a: http://www.enersilva.org/areasubir/resultados/Folleto_Biorreg.pdf.
- **AFG;** "Enersilva - Promoción del uso de la Biomasa Forestal con fines energéticos en el suroeste de Europa." Asociación Forestal de Galicia, 2007.
- **Agarwal, D. i Agarwal, A.K.**, "Performance and emissions characteristics of Jatropha oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine." *Applied Thermal Engineering* 27(13): 2314-2323, 2007.
- **Altin, R., Cetinkaya, S., et al.**, "The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines." *Energy Conversion and Management* 42(5): 529-538, 2001.
- **Ambrosio, Y.**, "Aprovechamiento de biomasa forestal: Maquinaria, sistemas de recogida, rendimientos y costes." (Cesefor), 2007.
- **AOP.** (2010). "Asociación Española de Operadores de Productos Petrolíferos." Consultat 2011 del juliol, informació disponible a: <http://www.aop.es/>.
- **ASTM-D971-99a;** "Standard test method for interfacial tension of oil against water by the ring method. ." West Conshohocken, 2004.



- **ASTM-D1331-89**;"Standard test methods for surface and interfacial tension of solutions of surface-active agents." West Conshohocken, 2001.
- **ASTM-D1590-60**;"Test methods for surface tension of water and waste water." West Conshohocken, 1995.
- **ASTM-D2285-99**;"Standard test method for interfacial tension of electrical insulating oils of petroleum origin against water by the drop weight method." West Conshohocken, 1999.
- **ASTM-D3825-79**;"Standard Test Method for Dynamic Surface Tension by the Fast-Bubble Technique." West Conshohocken, 2009.
- **Athanassiadis, D.**, "Energy consumption and exhaust emissions in mechanized timber harvesting operations in Sweden." *Science of the Total Environment* 255(1-3): 135-143, 2000.
- **Azian, M.N., Kamal, A.A.M., et al.**, "Viscosity estimation of triacylglycerols and of some vegetable oils, based on their triacylglycerol composition." *Journal of the American Oil Chemists Society* 78(10): 1001-1005, 2001.
- **Balat, M.**, "Modeling vegetable oil viscosity." *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects* 30(20): 1856-1869, 2008.
- **Baquero, G., Esteban, B., et al.**, "Small-scale production of straight vegetable oil from rapeseed and its use as biofuel in the Spanish territory." *Energy Policy* 38(1): 189-196, 2010.
- **Berg, S. i Lindholm, E.L.**, "Energy use and environmental impacts of forest operations in Sweden." *Journal of Cleaner Production* 13(1): 33-42, 2005.
- **Bernesson, S., Nilsson, D., et al.**, "A limited LCA comparing large- and small-scale production of rape methyl ester (RME) under Swedish conditions." *Biomass & Bioenergy* 26(6): 545-559, 2004.
- **BIOCALORA**; Ed. (2001). "Caldera para pellets y biomasa ibéricas. KP 10." BIOCALORA, 2001.
- **BLUECAT**. (2009). "AdBlue solutions. How much AdBlue will a vehicles use ." Consultat juliol del 2009, informació disponible a: http://www.bluecat.ie/FAQ/AdBlue_FAQ/How_much_AdBlue_will_a_vehicles_use.html.
- **Bosquet, A.**, "La Mécanique Moderne. Comunicació personal." juny 2009.
- **Boto, J., Pastrana, P., et al.**; "Consumos energéticos en las operaciones agrícolas en España ". Madrid, IDAE, 2005.
- **Boucher, E.A. i Evans, M.J.B.**, "Pendent Drop Profiles and Related Capillary Phenomena." *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 346(1646): 349-374, 1975.
- **Braack, F.**; "Maschinenfabrik Reinartz GmbH . Comunicació personal." juny 2009.
- **CAMPESA**;"Manual de combustibles en la industria." Campsa, Madrid, 1989.
- **Case L.P., C.D.P., Hirakawa D.A, Daristotle L.** ;"Canine and Feline Nutrition: A Resource for Companion Animal professionals." Mosby; . USA. , 2000.
- **Castelló, I., Bosch, R., et al.**; "Ponencia marc del bloc d'incendis forestals. Estat de la qüestió i reptes de futur." 2n Congrés Forestal Català, Tarragona, CFC, 2007.



- **Castro, M. i Sanchez, C.**; "Biocombustibles. Monografías técnicas de energías renovables." Censolar, Madrid, 1997.
- **CFC.** (2007). "Congres Forestal Catala. Avançament de les dades forestals de Catalunya de l'inventari forestal nacional." Consultat gener del 2011, informació disponible a: http://www.clipmedia.net/galera/CTForestal/NdP/2007/092507_Barcelona/arxius/DdR_dades_cat.pdf.
- **Chen, Z.Q., Xia, S.Q., et al.**, "Measuring surface tension of liquids at high temperature and elevated pressure." *Journal of Chemical and Engineering Data* 53(3): 742-744, 2008.
- **Codina, M. i Rodríguez, J.**; "Informe sobre disponibilitat de biomassa al municipi d'Argençola." Centre Forestal de Catalunya, Solsona, 2009.
- **Crutzen, P.J., Mosier, A.R., et al.**, "N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels." *Atmospheric Chemistry and Physics* 8(2): 389-395, 2008.
- **Dasilva, M.G. i Singh, R.R.**, "Viscosity and Surface-Tension of Corn-Oil at Frying Temperatures." *Journal of Food Processing and Preservation* 19(4): 259-270, 1995.
- **Davies, J.T. i Rideal, E.K.**, "Interracial Phenomena." *Angewandte Chemie* 77(6): 276, 1963.
- **DIN 51605**, "Fuels for vegetable oil compatible combustion engines - Fuel from rapeseed oil - Requirements and test methods." Deutsches Institut für Normung, 2010.
- **Directiva 2008/28/CE.** (2008). "Directiva 2008/28/CE del Parlament Europeu i del Consell." Consultat gener del 2011, informació disponible a: <http://www20.gencat.cat/portal/site/icaen>.
- **Directiva 2009/28/CE.** (2009). "Del parlamento europeo y del consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE." Consultat gener del 2011, informació disponible a: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:es:PDF>.
- **Directive 2003/30/EC**; "Of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport." *Official Journal of the European Union* Directiva 2003/30/EC2003.
- **Dixon, R.K., Brown, S., et al.**, "Carbon pools and flux of global forest ecosystems." *Science* 263(1): 185-190, 1994.
- **Dreyer, L.C., Niemann, A.L., et al.**, "Comparison of three different LCIA methods: EDIP97, CML2001 and Eco-indicator 99 - Does it matter which one you choose?" *International Journal of Life Cycle Assessment* 8(4): 191-200, 2003.
- **Earnshaw, J.C., Johnson, E.G., et al.**, "The drop volume method for interfacial tension determination: An error analysis." *Journal of Colloid and Interface Science* 177(1): 150-155, 1996.
- **ECM**; Ed. (2003). "Life cycle investment & replacement Schedule new technology." ECM, 2003.



- **Edgerton, H.E., Hauser, E.A., et al.**, "Studies in drop formation as revealed by the high speed motion camera." *J. Phys. Chem* 41(7): 1017-1028, 1937.
- **EP.** (2009). "El Periodico: España importa un 45% de todo el combustible diésel que consume." 2009, informació disponible a: <http://www.elperiodicoextremadura.com/noticias/noticia.asp?pkid=478315>.
- **EPA.** (1999). "Supplemental draft regulatory impact analysis." Consultat febrer del 2011, informació disponible a: <http://www.epa.gov/nonroad/equipment/hhsnprm/hhria4.pdf>.
- **EPA.** (2003). "Technology transfer network clearinghouse for inventories & emissions factors." Consultat març del 2011, informació disponible a: <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch01/index.html>.
- **Escobedo, J. i Mansoori, G.A.**, "Surface tension prediction for pure fluids." *Aiche Journal* 42(5): 1425-1433, 1996.
- **Eshun, J.F., Potting, J., et al.**, "Inventory analysis of the timber industry in Ghana." *International Journal of Life Cycle Assessment* 15(7): 715-725, 2010.
- **Espelta, J.M., Retana, J., et al.**, "Resprouting patterns after fire and response to stool cleaning of two coexisting Mediterranean oaks with contrasting leaf habits on two different sites." *Forest Ecology and Management* 179(1-3): 401-414, 2003.
- **Esteban, B., Baquero, G., et al.**, "Is it environmentally advantageous to use vegetable oil directly as biofuel instead of converting it to biodiesel?" *Biomass & Bioenergy* 35(3): 1317-1328, 2011.
- **Faaij, A.**, "Modern biomass conversion technologies." *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 11(2): 335-367, 2006.
- **FAO.** (2009, novembre). "Food and Agriculture Organization (FAO)." Consultat novembre del 2009, informació disponible a: <http://www.fao.org>.
- **FEDNA.** (2009). "Fundación española para el desarrollo de la nutrición animal." Consultat juliol del 2009, informació disponible a: <http://www.etsia.upm.es/fedna/mainpageok.html>.
- **FERROLI.** (2007). "Catalogo calderas de pie gas y gasóleo." Consultat 2011 del febrer, informació disponible a: www.ferroli.es/VisorImg.asp?Id=2088&Tabla=FIC.
- **Flingoh, C. i Chong, C.**, "Surface tensions of palm oil, palm olein and palm stearin." *Elaeis* 4: 27-31, 1992.
- **FOCER.** (2002). "Manuales sobre energía renovable: Biomasa/ Biomass " Consultat gener del 2011, informació disponible a: <http://www.bunca.org/publicaciones/BIOMASA.pdf>.
- **GABI;**"Pe Europe Gmbh. Software:GaBi 4. Institut für kunststoffprüfung und Kunststoffkunde." Pe Europe Gmbh, 2009.
- **Galan, M.I., Bonet, J., et al.**, "From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis." *Bioresource Technology* 100(15): 3775-3778, 2009.
- **Garcia, C.**, "Cooperativa del Campo de San Gregorio Pina de Ebro. Comunicació personal." juny 2009.
- **Gasol, C.M., Gabarrell, X., et al.**, "LCA of poplar bioenergy system compared with Brassica carinata energy crop and natural gas in regional scenario." *Biomass & Bioenergy* 33(1): 119-129, 2009.



- **Gasol, C.M., Gabarrell, X., et al.**, "Life cycle assessment of a Brassica carinata bioenergy cropping system in southern Europe." *Biomass & Bioenergy* 31(8): 543-555, 2007.
- **Gianino, C.**, "Measurement of surface tension by the dripping from a needle." *Physics Education* 41(5): 440-444, 2006.
- **Gonzalez-Garcia, S., Berg, S., et al.**, "Comparative environmental assessment of wood transport models A case study of a Swedish pulp mill." *Science of the Total Environment* 407(11): 3530-3539, 2009b.
- **Gonzalez-Garcia, S., Berg, S., et al.**, "Environmental impacts of forest production and supply of pulpwood: Spanish and Swedish case studies." *International Journal of Life Cycle Assessment* 14(4): 340-353, 2009a.
- **Gonzalez-Garcia, S., Berg, S., et al.**, "Evaluation of forest operations in Spanish eucalypt plantations under a life cycle assessment perspective." *Scandinavian Journal of Forest Research* 24(2): 160-172, 2009c.
- **Grau, B., Bernat, E., et al.**, "Small-scale production of straight vegetable oil from rapeseed and its use as biofuel in the Spanish territory." *Energy Policy* 38(1): 189-196, 2010.
- **Guinée, J.B., Gorrée, M., et al.** (2001). "Life cycle assessment, An operational guide to the ISO standards." Consultat 2009 del juliol, informació disponible a: <http://media.leidenuniv.nl/legacy/new-dutch-lca-guide-part-1.pdf>.
- **Halpern, A.**, "The surface tension of oils." *J. Phys. Chem* 53: 895-897, 1949.
- **Harkins, W.D. i Brown, F.E.**, "The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops - The surface tension of water and benzene by the capillary height method." *Journal of the American Chemical Society* 41: 499-524, 1919.
- **He, C., Ge, Y.S., et al.**, "Spray properties of alternative fuels: A comparative analysis of biodiesel and diesel." *International Journal of Energy Research* 32(14): 1329-1338, 2008.
- **HOY.** (2010). "La apuesta por el gasóleo." Consultat gener del 2011, informació disponible a: <http://www.hoy.es/20100110/regional/apuesta-gasoleo-20100110.html>.
- **IDAE2007a**;"Biomasa: Edificios." Instituto para la diversificación y ahorro de la Energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007.
- **IDAE2007b**;"Biomasa: Experiencias con biomasa agrícola y forestal para uso energético." Instituto para la diversificación y ahorro de la Energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007.
- **IDAE2007c**;"Biomasa: Maquinaria agrícola y forestal." Instituto para la diversificación y ahorro de la Energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007.
- **IDAE2007d**;"Biomasa: Producción eléctrica y cogeneración." Instituto para la diversificación y ahorro de la Energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007.
- **INE.** (1999). "Instituto Nacional de Estadística, Producción ganadera." Consultat juliol del 2009, informació disponible a: http://www.ine.es/inebmenu/mnu_agricultura.htm.



- **IPCC**; "Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Chapter 11, N₂O emissions from managed soils, and CO₂ emissions from lime and urea application." Hayama, 2006.
- **ISO-14044**; "Environmental Management Life Cycle Assessment Requirements and guidelines." International Organization for Standardization, 2006.
- **ISO-14044**, "Environmental Management Life Cycle Assessment Requirements and guidelines." International Organization for Standardization, 2006.
- **Jandi, R.** (2006). "Secuestro de carbono en bosques - el papel del suelo." Revista Forestal Iberoamericana Consultat gener del 2011, informació disponible a: <http://www.estrucplan.com.ar/Articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=1127>.
- **Jungmeier, G., Werner, F., et al.**, "Allocation in LCA of wood-based products - Experiences of Cost Action E9 - part II. Examples." International Journal of Life Cycle Assessment 7(6): 369-375, 2002b.
- **Jungmeier, G., Werner, F., et al.**, "Allocation in LCA of wood-based products - Experiences of Cost Action E9 Part I. Methodology." International Journal of Life Cycle Assessment 7(5): 290-294, 2002a.
- **Klingstedt, F., Arve, K., et al.**, "Toward improved catalytic low-temperature NO_x removal in diesel-powered vehicles." Accounts of Chemical Research 39(4): 273-282, 2006.
- **Krahl, J., Munack, A., et al.**, "Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines: Endurance, emissions and health effects." Clean-Soil Air Water 35(5): 417-426, 2007.
- **Krisnangkura, K., Yimsuwan, T., et al.**, "An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures." Fuel 85(1): 107-113, 2006.
- **KWB**; Ed. (2006). "Caldera de astillas de madera y pelets. Powerfire 150kW." St. Margarethen/Raab, KWB, 2006.
- **Lechon, Y., Cabal, H., et al.**, "Energy and greenhouse gas emission savings of biofuels in Spain's transport fuel. The adoption of the EU policy on biofuels." Biomass & Bioenergy 33(6-7): 920-932, 2009.
- **Lechón, Y., Cabal, H., et al.**; "Análisis del ciclo de vida de combustibles alternativos para el transporte. Fase I. Análisis de Ciclo de Vida comparativo del etanol de cereales y de la gasolina. ." Madrid, CIEMAT. juliol, 2006.
- **Lechón, Y., Cabal, H., et al.**; "Análisis del ciclo de vida de combustibles alternativos par el transporte. Fase I. Análisis de Ciclo de Vida comparativo del etanol de cereales y de la gasolina. ." Madrid, CIEMAT. juliol, 2005.
- **Lee, B.B., Ravindra, P., et al.**, "A critical review: Surface and interfacial tension measurement by the drop weight method." Chemical Engineering Communications 195(8): 889-924, 2008.
- **Lee, B.B., Ravindra, P., et al.**, "New drop weight analysis for surface tension determination of liquids." Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 332(2-3): 112-120, 2009.
- **Li, Y., Chen, D.L., et al.**, "Simulation of N₂O emissions from rain-fed wheat and the impact of climate variation in southeastern Australia." Plant and Soil 309(1-2): 239-251, 2008.



- **López, I. i Codina, M.;**"Estudio de las características de la astilla forestal y buenas prácticas para su aplicación energética." Centre Forestal de Catalunya, Solsona, 2010.
- **Ma, F.R. i Hanna, M.A.,** "Biodiesel production: a review." *Bioresource Technology* 70(1): 1-15, 1999.
- **Marengo, E., Longo, V., et al.,** "Butene concentration prediction in ethylene/propylene/1-butene terpolymers by FT-IR spectroscopy through multivariate statistical analysis and artificial neural networks." *Talanta* 77(3): 1111-1119, 2009.
- **Martinez, C.;**"Environmental and economic integrated assessment of local energy crops production in southern europe." Tesi doctoral UAB-ICTA, Bellaterra, 2009.
- **Martinez, E., Sanz, F., et al.,** "Life-cycle assessment of a 2-MW rated power wind turbine: CML method." *International Journal of Life Cycle Assessment* 14(1): 52-63, 2009.
- **Martinez, L.;**"Evaluación de la biomassa como recurso energetico renovable en Cataluña." Tesi doctoral UdG, Girona, 2009.
- **May, J., Bosteels, D., Such, C., Nicol A., Andersson J.,** "Heavy-duty Engine Particulate Emissions: Application of PMP Methodology to measure Particle Number and Particulate Mass." SAE International., 2007.
- **MEA,** "Participative LCA on biofuels. Ministry of Transport Public works and Water Management." 2006.
- **Meher, L.C., Sagar, D.V., et al.,** "Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 10(3): 248-268, 2006.
- **Miller, R. i Fainerman, V.;** "The drop volume technique." *Drops and Bubbles in Interfacial Research.* Amsterdam, Elsevier Science Publ B V. 6: 139-186, 1998.
- **Miller, R., Hofmann, A., et al.,** "Measuring Dynamic Surface and Interfacial-Tensions." *Advanced Materials* 4(5): 370-374, 1992.
- **Mohamed, Y. i Selim, E.,** "Reducing the viscosity of Jojoba Methyl Ester diesel fuel and effects on diesel engine performance and roughness." *Energy Conversion and Management* 50(7): 1781-1788, 2009.
- **Montgomery, D., Peck, E., et al.;**"Introduction to linear regression analysis." John Wiley & Sons, New York, 2006.
- **Murtonen, E.** (2002). "Non road diesel fuel." Consultat febrer del 2011, informació disponible a: <http://www.iea-amf.vtt.fi/index.html>.
- **Neef, J.P.A., Makkee, M., et al.,** "Diesel particulate emission control." *Fuel Processing Technology* 47(1): 1-69, 1996.
- **Nwafor, O.M.I.,** "The effect of elevated fuel inlet temperature on performance of diesel engine running on neat vegetable oil at constant speed conditions." *Renewable Energy* 28(2): 171-181, 2003.
- **Otazua, F.** (2010). "Prueba de aprovechamiento del árbol entero en primera clara de Pino insignis con destino energético en Gipuzkoa." Gipuzkaoko Foru Aldundia, informació disponible a: http://www.forestales.net/archivos/jornadas/Fernando_Otazua.pdf.



- **PANER.** (2007). "Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 - 2020." Consultat Abril del 2011, informació disponible a: <http://www.mityc.es/energia/desarrollo/EnergiaRenovable/Paginas/paner.aspx>.
- **PER.** (2006). "Pla de l'energia de Catalunya -pla estratègic- 2006 - 2015." Consultat Abril del 2011, informació disponible a: <http://www.ecoesfera.net/media/extranet/2.%20informes/1.%20energ%EDa/pla n%20de%20la%20energia%20de%20catalunya%202006-2015.pdf>.
- **Pereira, G., Vazquez, M.J., et al.**, "Prediction of kinematic viscosity of aqueous solutions of sodium or potassium carbonate and bicarbonate." *Afinidad* 56(483): 299-302, 1999.
- **Perry, R. i Perry, J.**; "Chemical engineers' Handbook. ." McGraw-Hill, New York, 1999.
- **Planes, L., Montero, C., et al.**, "Extraction of the oil from Musk Rose seed *Rosa aff. rubiginosa* L. by Sodium dodecylbenzenesulphonate and its characterization." *Afinidad* 60(508): 534-537, 2003.
- **Planes, L., Montero, C., et al.**, "Extraction of the oil from Musk Rose seed *Rosa aff. rubiginosa* L. by Sodium dodecylbenzenesulphonate and its characterization." *Afinidad* 60(508): 534-537, 2003.
- **Prieto, O.**, "Estudi de la potència acústica d'un vehicle utilitzant gasoil i oli vegetal com a combustible." Projecte final de carrera, UPC, 2010.
- **Ras, M.R., Marce, R.M., et al.**, "Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region." *Science of the Total Environment* 407(14): 4312-4319, 2009.
- **REHES.** (2006). "Renewable energy for heat supply in dwellings with individual and local heating systems." Consultat març del 2011, informació disponible a: http://www.iee-library.eu/images/all_ieelibrary_docs/ro-020-local_heating.pdf.
- **Reijnders, L. i Huijbregts, M.A.**, "Biogenic greenhouse gas emissions linked to the life cycles of biodiesel derived from European rapeseed and Brazilian soybeans." *Journal of Cleaner Production* 16(18): 1943-1948, 2008.
- **Rey, A.**, "DMAH. Comunicació personal febrer 2011." 2011.
- **Ribes, N.**; "Informe sobre diferents escenaris per a la valorització energètica de la biomassa procedent dels boscos gironins." Consell d'Iniciatives locals per el medi ambient de les comarques de Girona., 2009.
- **Rigola, M., Bartrolí, J., et al.**; "La biomassa com a font de materias primeres i d'energia: estudi de viabilitat al monseny i montnegre-corredor. Fundacion Abertis 2005." Abertis, 2005.
- **Rives, J., Fernandez-Rodriguez, I., et al.**, "Environmental analysis of the production of natural cork stoppers in southern Europe (Catalonia - Spain)." *Journal of Cleaner Production* 19(2-3): 259-271, 2010.
- **ROCA.** (2010). "Combustible gasóleo grupos térmicos de fundición." Consultat 2011 del febrer, informació disponible a: <http://www.roca-calefacccion.com/pdfs/sp/cataleg/a29-30c.pdf>.
- **Rodenbush, C.M., Hsieh, F.H., et al.**, "Density and viscosity of vegetable oils." *Journal of the American Oil Chemists Society* 76(12): 1415-1419, 1999.
- **Rodrigo, A., Retana, J., et al.**, "Direct regeneration is not the only response of Mediterranean forests to large fires." *Ecology* 85(3): 716-729, 2004.



- **Roedi, A.**, "Production and energetic utilization of wood from short rotation coppice-a life cycle assessment." *International Journal of Life Cycle Assessment* 15(6): 567-578, 2010.
- **Romero, J.** (2005). "Central térmica de biomasa de 5 Mw de potencia." UCLM. Consultat 2009 del juliol, informació disponible a: http://www.uclm.es/area/ing_rural/BibliotecaProyectos.htm#CentralTermica.
- **RSG.** (2001). "Resource System Group. An evaluation of air pollution control technologies for small wood-fired boilers. ." Consultat març del 2011, informació disponible a.
- **Russi, D.**, "An integrated assessment of a large-scale biodiesel production in Italy: Killing several birds with one stone?" *Energy Policy* 36(3): 1169-1180, 2008.
- **Ryan, T., Callaham, T., et al.**; "Characterization of vegetable oils for use as fuels in Diesel Engines." *International conference on plant and vegetable oils as fuels*, Fargo, 1982.
- **Sachs, I.**, "Ecodesarrollo: concepto, aplicación, beneficios y riesgos." *Agricultura y sociedad* 18: 9-32, 1981.
- **Santamarta, J.**, "Evolución de las emisiones de gases de efecto invernadero en España (1990-2007)." *World watch* 29: 34-42, 2008.
- **Schmidt, J.**, "Life cycle inventory of rapeseed oil and palm oil. PhD thesis: Life cycle inventory report." Department of Development and Planning, Aalborg University, 2007.
- **Sheehan, J.C., V. Duffield, J. Graboski, M. And Shapouri, H.**, "Life cycle inventory of biodiesel and Petroleum diesel for use in an urban bus. National Renewable Energy Laboratory." National Renewable Energy Laboratory U.S. Department of Energy, 1998.
- **Shu, Q., Wang, J.R., et al.**, "Predicting the surface tension of biodiesel fuels by a mixture topological index method, at 313 K." *Fuel* 87(17-18): 3586-3590, 2008.
- **Skipper, D., Van de Velde, L., et al.**, "Consumers' perceptions regarding tradeoffs between food and fuel expenditures: A case study of US and Belgian fuel users." *Biomass & Bioenergy* 33(6-7): 973-987, 2009.
- **Soler, J.**, "LIPSA S.A. Comunicació personal juny 2009." 2009.
- **Soltic, P., Edenhauser, D., et al.**, "Experimental investigation of mineral diesel fuel, GTL fuel, RME and neat soybean and rapeseed oil combustion in a heavy duty on-road engine with exhaust gas aftertreatment." *Fuel* 88(1): 1-8, 2009.
- **Sonne, E.**, "Greenhouse gas emissions from forestry operations: A life cycle assessment." *Journal of Environmental Quality* 35(4): 1439-1450, 2006.
- **STIHL.** (2007). "STIHL MS 60." Consultat gener del 2011, informació disponible a: http://www.suideia.org/arb/fichas/equipos/mots/manuales/MS260_Manual.pdf.
- **Strayer, R., Craig, W., et al.**; "Engine deposit and pour point studies using canola oil as a diesel fuel." *Proceedings of the ASAE Conf. Plant and Vegetable Oils as Fuels*, St Joseph, 1982.



- **Suh, H.K., Roh, H.G., et al.**, "spray and combustion characteristics of biodiesel/diesel blended fuel in a direct injection common-rail diesel engine." *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme* 130(3), 2008.
- **Suh, H.K., Roh, H.G., et al.**, "spray and combustion characteristics of biodiesel/diesel blended fuel in a direct injection common-rail diesel engine." *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme* 130(3), 2008.
- **Thompson, W., Meyer, S., et al.**, "How does petroleum price and corn yield volatility affect ethanol markets with and without an ethanol use mandate?" *Energy Policy* 37(2): 745-749, 2009.
- **Trabaud, L.**; "Postfire plant community dynamics in the Mediterranean Basin." *The role of fire in Mediterranean type ecosystems.* . New York, Springer-Verlag: 1-15, 1994.
- **Ugarte, D.D. i He, L.X.**, "Is the expansion of biofuels at odds with the food security of developing countries?" *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* 1(2): 92-102, 2007.
- **UNE-14370**;" Agentes de superficie. Determinación de la tensión superficial." AENOR, Madrid, 2005.
- **UNE-55501**;"Agentes de superficie. Determinación de la tensión superficial por estirado de una película líquida." AENOR, Madrid, 1990.
- **UNE-400311**;"Material de vidrio para laboratorio - Densímetros para uso general Part 2: Métodos de ensayo y de utilización." AENOR, Madrid, 1998.
- **UNE-400313**;"Material de vidrio para laboratorio. Viscosímetros capilares de vidrio, de viscosidad cinemática. Especificaciones e instrucciones de uso. ." AENOR, Madrid, 1998.
- **Vaitilingom, G., Perilhon, C., et al.**, "Development of rape seed oil burners for drying and heating." *Industrial Crops and Products* 7(2-3): 273-279, 1998.
- **Valle, F.D.d.**; "Experiencias de aprovechamiento de biomasa forestal primaria." *Congreso ibérico de biocombustibles sólidos Santiago de compostela*, 2010.
- **Vazquez, G., Varela, R., et al.**, "Physical properties of aqueous solutions of NaHCO₃, Na₂CO₃ and Na₂CO₃-NaHCO₃ in the presence of sucrose and glucose." *Afinidad* 53(461): 11-20, 1996.
- **Wagner, U., Dreier, Th., Tzscheuschler, P. Ganzheitliche**, "Ganzheitliche Systemanalyse für die Erzeugung und Anwendung von Biodiesel und Naturdiesel im Verkehrssektor." *Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung Landwirtschaft und Forsten*, 2000.
- **Wenzel, H.H., Michael; Z. Alting, L.**;"*Environmental Assessment of Products.*" Springer, 1997.
- **Wilkinson, M.**, "Extended Use of, and Comments on, Drop-Weight (Drop-Volume) Technique for Determination of Surface and Interfacial Tensions." *Journal of Colloid and Interface Science* 40(1): 14-&, 1972.