



Universidad de Oviedo

MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

Trabajo Fin de Máster

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS BIOMÁSICOS DE PODA FORESTAL EN ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

Loreto Pérez Riesgo

Julio 2016, Oviedo



Máster Ciencias Analíticas y Bioanalíticas

Trabajo Fin de Máster

***Valorización de residuos biomásicos de poda forestal
en energía y medio ambiente***

presentado por

Loreto Pérez Riesgo

Vº Bº

Mª Antonia Díez Díaz-Estébanez
*Instituto Nacional del Carbón (INCAR)
de Oviedo.
Consejo Superior de Investigaciones
Científicas (CSIC).*

Mª Begoña Ruiz-Bobes
*Instituto Nacional del Carbón (INCAR)
de Oviedo.
Consejo Superior de Investigaciones
Científicas (CSIC).*

Jorge Ruiz Encinar
*Departamento de Química Física
y Analítica.
Facultad de Química.
Universidad de Oviedo.*

Oviedo, 14 de julio de 2016



María Antonia Diez Díaz-Estébanez, Investigador Científico del Consejo Superior de investigaciones Científicas (CSIC) en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) de Oviedo, **M^a Begoña Ruiz Bobes**, E.T. Superior Especializado de Organismos Públicos de Investigación en el INCAR-CSIC y **Jorge Ruiz Encinar**, Profesor del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICAN:

Que el presente Trabajo, titulado "*Valorización de residuos biomásicos de poda forestal en energía y medio ambiente*"

ha sido realizado por la alumna **Loreto Pérez Riesgo** bajo nuestra dirección, constituyendo su Trabajo Fin de Máster del Máster Internacional en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas de la Universidad de Oviedo en el curso académico 2015-16, y cuya presentación autorizan.

Oviedo, 14 de julio de 2016

M^a Antonia Diez Díaz-Estébanez

M^a Begoña Ruiz Bobes

Jorge Ruiz Encinar

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fin de máster ha sido realizado en su totalidad en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), y ha sido posible gracias a la colaboración de distintas personas. Por este motivo, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a María Antonia Díez Díaz-Estébanez por la coordinación del mismo, por los conocimientos que me ha transmitido en el laboratorio y por convencerme de que el esfuerzo realizado daría sus frutos. A M^a Begoña Ruiz Robes, por su atención en todo momento desde mi llegada al INCAR, por su ayuda en el laboratorio y todos los conocimientos que he adquirido gracias a ella. A las dos, muchas gracias por la constancia y paciencia que han tenido a lo largo de todo el trabajo, y por haber hecho de esta estancia una experiencia reconfortante en todos los aspectos.

También me gustaría mostrar mi agradecimiento al personal del INCAR que me ha ayudado en la formación de algunas técnicas, en especial a André y a Victoria por transmitirme sus conocimientos.

A Jorge Ruiz Encinar, el haber hecho posible la realización de mi trabajo fin de máster en el INCAR-CSIC.

A los compañeros que he conocido durante mi estancia, Eric y Antonio, por compartir con ellos tan buenos momentos, así como los cafés y comidas en el INCAR.

A todos mis amigos, Iván, en particular, por haber estado ahí siempre que lo necesité. A Miguel Suárez, por la paciencia que tiene conmigo, por aguantarme e intentar ayudarme en mis momentos de agobio, y porque he aprendido mucho de él.

Finalmente a toda mi familia, mis padres, mis hermanos, mis abuelos y mi tía Eugenia, por haberme apoyado en todo momento.

A todos ellos, muchas gracias.

ÍNDICE

pag.

Resumen

Abstract

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Recursos naturales.....	1
1.1.1 Biomasa y clasificación.....	1
1.1.2 Biomasa lignocelulósica.....	2
1.1.3 Componentes de los materiales lignocelulósicos	3
1.2 Valorización energética de biomasa residual.....	7
1.3 Procesos de conversión de biomasa residual.....	9
1.4 Pirólisis.....	10
1.4.1 Productos de pirólisis de la biomasa.....	11
1.4.2 Tipos de pirólisis.....	13
1.4.3 Termoquímica de la pirólisis.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
3.1 Materiales lignocelulósicos.....	19
3.2 Preparación de la muestra para análisis.....	19
3.3 Caracterización química de la biomasa vegetal.....	19
3.3.1 Determinación del contenido de humedad.....	20
3.3.2 Análisis inmediato	20
3.3.3 Análisis elemental.....	22
3.3.4 Poder calorífico.....	23
3.3.5 Composición de las cenizas por FRX	23
3.4 Determinación de componentes estructurales y no estructurales.....	24
3.4.1 Determinación de extraíbles.....	24
3.4.1.1 Extracción en acetona.....	24
3.4.1.2 Extracción en agua.....	25
3.4.2 Determinación de holocelulosa.....	26
3.4.3 Determinación de α -celulosa y hemicelulosa.....	26
3.4.4 Determinación de lignina Klason.....	27
3.5 Comportamiento termogravimétrico de la biomasa en condiciones de pirólisis	27
3.6 Pirólisis de los residuos biomásicos.....	27
3.7 Cromatografía de gases con detectores de conductividad térmica e ionización de llama (CG-TCD-FID).....	29

3.8	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-IRTF).....	32
4.	DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	33
4.1	Composición química de las maderas	33
4.2	Componentes estructurales y no estructurales.....	37
4.3	Comportamiento termogravimétrico de la biomasa en condiciones de pirólisis	39
4.4	Pirólisis de los residuos biomásicos.....	41
4.4.1	Composición del biocarbón.....	41
4.4.2	Composición del gas de pirólisis.....	43
4.4.3	Composición del bioalquitrán.....	45
5.	CONCLUSIONES.....	49
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	51
	Apéndice A. Normas para la caracterización de biomasa	
	Apéndice B. Siglas y Acrónimos	
	Apéndice C. Índice de Tablas	
	Apéndice D. Índice de Figuras	

Resumen

En las últimas décadas, se ha iniciado un aumento continuado del interés hacia el aprovechamiento termoquímico y energético de residuos lignocelulósicos de origen forestal, agrícola o urbano como fuentes renovables que puedan sustituir parcial o totalmente la utilización de combustibles fósiles (carbón, gas y petróleo). En este contexto, se centra el presente trabajo, el cual está enmarcado en un estudio más amplio sobre la valorización de residuos lignocelulósicos para la producción de materiales carbonosos para aplicaciones medioambientales y energéticas. Con este objetivo general, se ha puesto especial énfasis en la caracterización química y el comportamiento térmico de residuos procedentes de la poda (*ramas jóvenes y corteza*) de cuatro especies arbóreas –álamo, castaño de indias, platanero y tilo- para un aprovechamiento lignocelulósico más eficiente.

La caracterización general de los residuos incluye el análisis inmediato, elemental, composición de cenizas y su potencial energético. Desde un punto de vista de la composición elemental, los cuatro residuos son muy similares entre sí y están constituidos en más del 95% por tres elementos, C, H y O, constituyendo el C un 49%, el O un 40-42% y el H en menor cantidad, un 5.5-6%. Los heteroátomos, N y S, están presentes en cantidades muy pequeñas. Estas proporciones son típicas de la mayoría de los materiales lignocelulósicos. Otros elementos presentes como sales de Na, K, Ca, Mg, P, etc. se evalúan mediante fluorescencia de rayos X de las cenizas. El Ca es el elemento más abundante, constituyendo su óxido entre un 56 y un 73%. La concentración menor de Ca corresponde al platanero y éste es el residuo que tiene también una concentración mayor de potasio y magnesio. El poder energético de estos residuos, reflejado como el poder calorífico, es de aproximadamente 4600 kcal/kg.

La biomasa lignocelulósica está constituida por tres polímeros naturales, -celulosa, hemicelulosa y lignina-, que constituyen los componentes estructurales de la pared celular de la madera, y componentes no estructurales -sustancias extraíbles y materia mineral-. Mediante tratamientos químicos se aislaron los dos tipos de componentes orgánicos, con el fin de relacionar su composición con el comportamiento térmico en condiciones de pirólisis.

La pirólisis de los residuos se llevó a cabo a una temperatura de 475 °C y una velocidad de calentamiento lenta de 5 °C/min en la atmósfera de los propios volátiles generados en el proceso. Los productos de las transformaciones de la hemicelulosa, celulosa y lignina se sometieron a una caracterización global. El biocarbón mediante análisis inmediato, análisis elemental y poder calorífico; las dos fases del alquitrán -ácido piroleñoso y aceite- mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en el modo de reflectancia total atenuada (IRTF-ATR) y el biogás mediante cromatografía de gases con detección por conductividad térmica e ionización de llama (CG-TCD-FID).

Del balance de materia se deduce que la distribución de los productos de pirólisis es bastante similar: biocarbón 28-32%, biogás 17-20%, bioalquitrán 50-51%.

El biocarbón obtenido de cada residuo puede ser utilizado como combustible (6918 kcal/kg) o como precursor de materiales adsorbentes dado su alto contenido en carbono y su moderado contenido en cenizas.

El biogás está dominado por CO_2 y CO , con más del 87%, siendo un gas de bajo poder calorífico y derivado fundamentalmente de la transformación química de la hemicelulosa.

En el ácido piroleñoso predominan los compuestos derivados de la holocelulosa, mientras que el bioaceite es una mezcla compleja con una mayor presencia de compuestos oxigenados del tipo metoxifenol, procedentes de la transformación de la lignina.

De la evaluación conjunta de los productos de pirólisis se deduce que la lignina es la que más contribuye a la formación de biocarbón, mientras que la holocelulosa a la de gases y aceites. Comparando los residuos, el álamo es el que presenta un comportamiento diferente, con menor producción de CO_2 , mayor de metano e hidrocarburos ligeros ($\text{C}_2\text{-C}_5$), como consecuencia de la proporción menor de hemicelulosa en la pared celular y una lignina más inestable térmicamente.

Abstract

In recent decades, the thermochemical and energy uses of lignocellulosic wastes from different sectors, such as agriculture, forestry and domestic, have become of great interest. These wastes are regarded as renewable sources that can partially or totally substitute fossil fuels (coal, gas and oil). In this context, the present work is carried out within the framework of a larger research that focuses on the valorization of lignocellulosic wastes for the production of carbon materials in environmental and energy applications. With this global objective, special emphasis is placed on the chemical characterization and thermal behavior of pruning residues (tree young-branches and bark) of four tree species -poplar, chestnut, banana and lime- for a more efficient lignocellulosic use.

A global characterization of the wastes was carried out by means of proximate and elemental analysis, ash composition and heating value. From a viewpoint of the elemental composition, the four wastes are quite similar. They are constituted over 95% of three elements C, H and O, composing 49% C, 40-42% O and 5.5-6% H. Nitrogen and sulfur heteroatoms are only present in small quantities. Such composition is typical of the majority of lignocellulosic materials. Other elements as Na, K, Ca, Mg, P salts in each of the waste were detected as oxide forms in the ash by using X-ray fluorescence. Calcium is the most abundant element in all the wastes and CaO constitutes between 56 and 73% in the ashes. Among the lignocellulosic wastes, the banana waste is characterized by the lowest Ca and highest potassium and magnesium concentrations in the ash. The global chemical characteristics of the pruning wastes are in agreement with relatively low calorific values of around 4600 kcal/kg.

Lignocellulosic biomass is composed of three natural organic polymers -cellulose, hemicellulose and lignin- that constitute the structural components of the cell wall in wood (structural components), while the non-structural or secondary components include extractives and mineral matter. In order to establish the relationships, if any, between the distribution of structural and non-structural components and the thermal behaviour under pyrolysis conditions, the separation of wood-components in the selected wastes was carried out by chemical treatments.

The pyrolysis was performed at a temperature of 475 °C and a slow heating rate of 5 °C/min without using any carrier gas. The products derived from the thermochemical transformations of wood components were subjected to a global characterization. The characterization of the biochars includes proximate and elemental analysis, and the heating value. In the biochars, the most important functional groups and the parent wood-component were identified by Fourier-transformed infrared spectroscopy in the attenuated reflectance mode (FTIR-ATR). Biogas was analysed by gas chromatography with a thermal conductivity and flame ionization detectors (GC-TCD-FID).

From the mass balance, it can be deduced that the distribution of the pyrolysis products were very similar: biochar, 28-32%; biogas, 17-20% and biotar; 50-51%. Due to a relative high carbon and moderate ash content, all the wastes produced biochars with the potential to be used as a fuel or as a feedstock in the preparation of carbon materials with adsorbent properties.

Biogas is dominated by CO₂ and CO, with over 87%, and its origin can be associated to the thermal transformation of hemicellulose. Consequently, the biogas has a low energy power with a calorific value of 10-17 MJ/Nm³.

In regard to the biotars, the pyroligneous acid (aqueous fraction) is a complex mixture of water and oxygen-bearing compounds from holocellulose decomposition, while the methoxifenols derived from lignin decomposition constitute the organic fraction (bio-oil).

An overall evaluation of the pyrolysis products allows the deduction that lignin is the major precursor of biochar, while holocellulose dominates the composition of gas and tar produced at a low temperature. When the lignocellulosic wastes are compared, it can be concluded that poplar has a different pyrolytic behaviour. Low hemicellulose content and thermally less-stable lignin favour the formation of a gas with low CO₂ and relatively high methane and light-hydrocarbons concentrations as well as a tar with a high quantity of methoxifenols.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 RECURSOS NATURALES

Los recursos naturales son la fuente principal de riqueza de todos los países en el mundo y atendiendo a sus posibilidades de recuperación y regeneración se pueden clasificar en:

- Recursos renovables, aquellos cuya cantidad puede mantenerse o aumentar en el tiempo, como biomasa -bosque, madera, residuos de cultivo-, agua, plantas, animales,...
- Recursos no renovables, aquellos que existen en cantidades determinadas y no aumentan con el paso del tiempo, como combustibles fósiles, minerales, metales,...
- Recursos inagotables, son los recursos renovables que no se agotan con el uso o con el paso del tiempo, como la luz solar, el viento o el aire.

Los combustibles fósiles han sido históricamente la base sobre la que se han edificado las sucesivas revoluciones industriales y hoy día continúan siendo, a pesar de todo, el principal recurso energético de las sociedades industrializadas. Actualmente, debido a la gran demanda de los combustibles fósiles, el ser humano busca una fuente de energía alternativa para satisfacer sus necesidades básicas y para ello ha recurrido a las Energías Renovables. Por otro lado, estas fuentes energéticas contribuyen a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, permiten disminuir la dependencia energética, etc. argumentos que han sido refrendados por numerosos análisis de expertos.

La Directiva Europea 2009/28/CE estableció, como objetivo obligatorio, alcanzar una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energías de la UE en 2020, y como objetivo vinculante, alcanzar un mínimo del 10%, para todos los Estados miembros, en relación al porcentaje de biocarburantes sobre el conjunto de los combustibles de transporte (gasóleo y gasolina) consumidos en 2020, condicionado a que la producción de éstos fuera sostenible.

En España, el Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020 [IDAE, 2011] enviado por el Ministerio de Industria, Energía y Turismo a la Comisión Europea recoge, para el año 2020, la aportación de un 22.7% de las energías renovables al consumo final bruto de energía.

En España, actualmente la biomasa tiene una aportación significativa de un 31.8% en el total de las energías renovables. Es por tanto, una fuente de energía clave en el cumplimiento de los objetivos energéticos que se han fijado tanto en Europa como en España.

1.1.1 BIOMASA Y CLASIFICACIÓN

Por biomasa se entiende el conjunto de materia orgánica de origen vegetal o animal y los procedentes de la transformación natural o artificial de la misma. Según el Diccionario de la Real Academia Española (RAE) se entiende como biomasa *“toda aquella materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de*

energía". La Directiva 2009/28/CE la define como *"la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales"*. Es decir, la biomasa es un concepto muy amplio que incluye desde los residuos procedentes de las actividades forestales, agrícolas y ganaderas hasta la fracción orgánica de los residuos domésticos e industriales, pasando por los subproductos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera [IDAE, 2011].

La biomasa proviene de forma directa o indirecta de la reacción de la fotosíntesis vegetal que convierte la energía luminosa en energía química. Toda esta materia viva resultante, ya sea de origen vegetal o animal, cuando se descompone o degrada, libera la energía contenida en ella. Por este motivo, los productos resultantes de la biomasa se pueden utilizar para fines energéticos siendo considerados como energía renovable.

Existen tantas clasificaciones de biomasa como conceptos se utilicen para ello. Estos conceptos son tan variados como su origen -biológico, geográfico o antropogénico-; y su utilidad, en la industria transformadora (alimentaria, textil, construcción,...) o como fuente de energía.

La biomasa como recurso energético, se puede clasificar en natural, residual, excedentes agrícolas y cultivos energéticos.

- La biomasa natural es la que se produce en ecosistemas naturales sin la intervención humana. Por ejemplo, la caída natural de ramas de los árboles en los bosques.
- La biomasa residual es la biomasa originada como residuo en las actividades humanas al emplearse ésta con otros fines; incluye el subproducto o residuo generado en las actividades agrícolas (poda, rastrojos, etc.), silvícolas y ganaderas, así como residuos de la industria agrícola y agroalimentaria, residuos de industrias forestales, de la industria de transformación de la madera, residuos ganaderos, residuos urbanos, etc.
- Los excedentes agrícolas son los productos agrícolas que no son empleados en la alimentación humana y pueden ser utilizados como combustible en plantas de generación eléctrica, así como transformados en biocombustibles.
- Los cultivos energéticos son cultivos específicos dedicados exclusivamente a la producción de energía. Destacar de estos cultivos, su gran productividad de biomasa, su resistencia a la sequía y a las enfermedades, precocidad de crecimiento, adaptación a terrenos marginales, etc.

1.1.2 BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La biomasa lignocelulósica es el tipo principal y más abundante de la biomasa producida anualmente por la fotosíntesis, aproximadamente 200.000 millones de toneladas en el mundo [Ragauskas et al., 2006].

El término hace referencia a la biomasa vegetal cuya pared celular está formada por materiales lignocelulósicos, es decir, tejidos vegetales cuyas células presentan una pared celular constituida por un entramado de microfibrillas de celulosa formando capas recubiertas de hemicelulosas y sobre las que se deposita la lignina.

La pared celular surge como respuesta a una necesidad de los vegetales. Esta estructura permite crear y sostener la estructura aérea de las plantas para que puedan captar la radiación solar. Así, tejidos con células lignificadas dotan a sus órganos, principalmente de tallos, de mayor esbeltez y resistencia mecánica, además de mejorar su regulación hídrica y su resistencia a patógenos.

El aprovechamiento global del material lignocelulósico requiere métodos de pretratamiento o fraccionamiento complejos, ya que no son capaces de aislar completamente cada componente sin modificarlo o degradarlo al menos en una parte [Barroso, 2010].

1.1.3 COMPONENTES DE LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

Los componentes de los materiales lignocelulósicos se clasifican en componentes estructurales y no estructurales o secundarios (Figura 1.1).

▪ COMPONENTES ESTRUCTURALES

Formados por polisacáridos de elevado peso molecular: holocelulosas y lignina. Entre las holocelulosas se distinguen unos polímeros lineales de alto grado de polimerización, la celulosa, de otros que resultan fácilmente extraíbles en álcalis: la hemicelulosa. Del total de los biopolímeros que forman los materiales lignocelulósicos aproximadamente un 40-60% es celulosa y un 20% lignina.

La unión entre celulosa y lignina puede producirse directamente o a través de la hemicelulosa como se observa en la Figura 1.1. En paredes no lignocelulósicas, aparece otro componente formado por sustancias pécticas (pectina), y en este caso pasan a denominarse paredes pectocelulósicas. A continuación se describen cada uno de los componentes estructurales de un material lignocelulósico.

• *Celulosa*

La celulosa es un homopolímero lineal de elevado peso molecular y grado de polimerización; de entre 200 y hasta 10.000 unidades de β -D-glucopiranosas unidas por enlace glicosídico o de tipo éter entre el carbono 1 y 4 (β , 1 \rightarrow 4) (Figura 1.2).

El enlace glicosídico se forma por la reacción del grupo -OH hemiacetalico del carbono anomérico (el carbono 1) de la β -D-glucopiranososa con el grupo -OH del carbono 4 de otra β -D-glucopiranososa. Uno de los extremos de cada cadena presenta en este carbono 1 un grupo aldehído de carácter reductor.

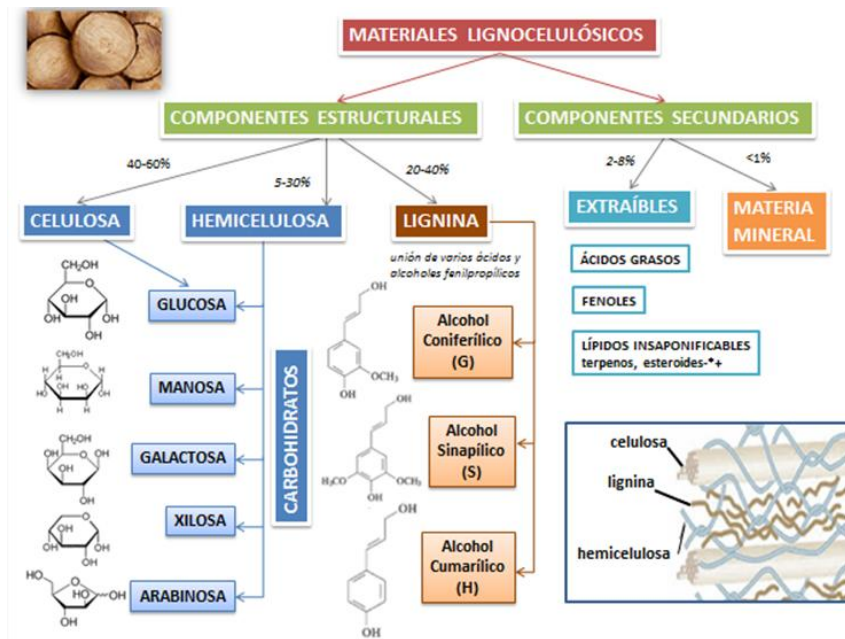


Figura 1.1 Composición de los materiales lignocelulósicos.

El carácter asimétrico de este enlace, hace que a la celulosa se la pueda considerar como un poliactal del dímero celobiosa, que no existe de forma natural, pudiendo obtenerse sólo por la hidrólisis parcial de la celulosa.

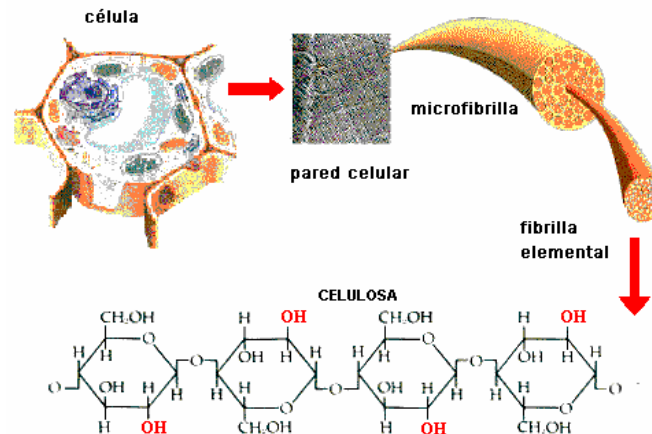


Figura 1.2 Estructura primaria de la celulosa.

La celulosa es el polímero mayoritario del planeta, y el componente principal de las paredes celulares de los vegetales representando más del 50% en peso. Es de color blanco, muy estable y resistente al ataque químico y a la tracción mecánica.

Se presenta en gran parte como micelas celulósicas o fibrillas elementales empaquetadas muy densamente, formadas por entre unas 40 y 100 cadenas de celulosa donde se presentan zonas con una estructura cristalina que le confieren resistencia y otras regiones amorfas que le otorgan elasticidad.

Cuando se asocian 20 de estas fibrillas elementales se forma una microfibrilla (observable con el microscopio electrónico, 10-25 nanómetros). La agregación de 250 microfibrillas, constituye una macrofibrilla (observable con el microscopio óptico) y la agregación de 1500 microfibrillas constituye una fibra de celulosa (observable con lupa) (Figura 1.2).

- **Hemicelulosa**

La hemicelulosa forma cadenas ramificadas de menor grado de polimerización que la celulosa. Además, los puentes de hidrogeno son menos eficaces, por lo que éstos polisacáridos son más accesibles al ataque de reactivos químicos que la celulosa. Son insolubles en agua, pero se pueden disolver en medios alcalinos.

Los monómeros que constituyen las hemicelulosas son principalmente monosacáridos u osas y derivados de las osas como los ácidos urónicos. Los principales monosacáridos que se encuentran en las hemicelulosas son: tres hexosas -glucosa, manosa y galactosa- y dos pentosas -xilosa y arabinosa- (Figura 1.1). Así, las hemicelulosas normalmente se clasifican según el monómero, por ej. glucomananos [Scheller y Ulvskov, 2010], aunque otros autores las clasifican en: xilanos, glucuronoxilanos, arabinoxilanos, mananos, glucomananos y galactoglucomananos [Prinsen, 2010].

Las hemicelulosas forman cadenas que atan a las microfibrillas de celulosa formando una cadena cohesiva, o bien actúan como un revestimiento resbaladizo que impide el contacto directo entre ellas. Así, se unen químicamente a la celulosa formando una estructura sólida llamada macrofibrilla de hasta medio millón de moléculas de celulosa en corte transversal.

Las unidades constituyentes, la estructura y el contenido total de la hemicelulosa varían entre los tipos de especies, dentro de la misma especie e incluso según el tejido anatómico y fisiológico del organismo vegetal.

Su función principal es su interacción con la celulosa y lignina para proporcionar rigidez a la pared celular. Las cadenas de hemicelulosas se asocian con las microfibrillas de celulosa debido a su carácter polar (puentes de hidrógeno). Su comportamiento físico-químico, principalmente su capacidad de enlace y su comportamiento visco-elástico, es de gran importancia durante el proceso de fabricación del papel para proporcionar propiedades deseadas como grado de hinchamiento, (re)hidratación, flexibilidad, plasticidad, dureza, rigidez, etc. En procesos de biorrefinería sin embargo, se convierte la hemicelulosa con mezclas de enzimas que actúan sobre celulosas y hemicelulosas simultáneamente [Prinsen, 2010].

- **Lignina**

La lignina es un polímero aromático de estructura tridimensional bastante compleja, muy ramificada y amorfa, formada por la condensación de precursores fenólicos unidos por diferentes enlaces. Entre sus funciones se encuentran: proteger a la celulosa del ataque microbiano, conferir resistencia e impermeabilidad al material y mantener unidas las fibras celulósicas. La lignina es el resultado de un proceso natural de polimerización cuyos

precursores son los alcoholes p-hidroxicinámicos, los cuales se distinguen por los sustituyentes del anillo aromático (Figura 1.3):

- Alcohol p-cumarílico: no presenta sustituyentes y forma las unidades de hidroxifenilo o unidades H.
- Alcohol coniferílico: presenta un metoxi en una de las posiciones meta del anillo aromático y forma las unidades de guayacilo o unidades G.
- Alcohol sinapílico: con grupo metoxi en las dos posiciones meta (3 y 5) forma las unidades de siringilo o unidades S.

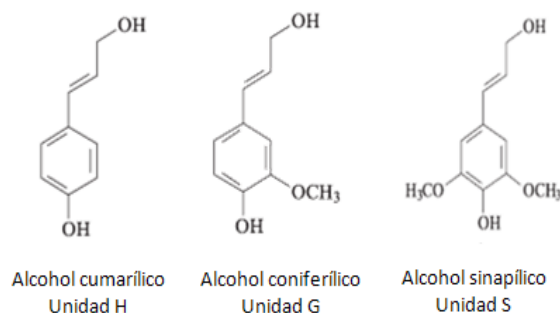


Figura 1.3 Alcoholes p-hidroxicinámicos.

COMPONENTES SECUNDARIOS O NO ESTRUCTURALES

Son componentes que se encuentran en las paredes celulares en menor proporción y principalmente son de dos tipos; por un lado, componentes de peso molecular bajo, hidrosolubles o extraíbles en solventes orgánicos denominados extractos y, por otro lado, materia mineral que en los análisis químicos se estiman como cenizas. La composición y porcentajes de estos componentes, varían entre las diferentes especies vegetales, incluso en función de la edad y etapa de crecimiento [Jeffries, 1994], la cantidad y el tipo de estos compuestos puede influir en procesos industriales.

Solubles en agua y disolventes orgánicos

- Terpenos: se consideran polímeros del isopreno y están relacionados con los alcoholes terpénicos y algunas cetonas.
 - Resinas: amplia variedad de compuestos no volátiles como grasas, ácidos grasos, alcoholes, resinas ácidas, fitoesteroides y otros compuestos neutros.
 - Fenoles: como los taninos que son polifenoles derivados de ácido gálico y de la catequina.
 - Otros: entre los que se encuentran hidratos de carbono de bajo peso molecular, alcaloides y lignina soluble.
- ##### Insolubles
- Cenizas: son principalmente carbonatos y oxalatos.
 - Otros: son más raros y de poca proporción, pero también pueden ser insolubles cantidades pequeñas de almidón, pectinas o proteínas.

1.2 VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE BIOMASA RESIDUAL

El cambio climático es uno de los problemas más acuciantes al que se enfrenta la humanidad y del que la comunidad científica está advirtiendo a los países. Los sistemas de gestión de residuos constituyen una forma importante de contribuir a su solución y con ello, la valorización energética de los mismos se transforma en parte primordial para la integración y el aprovechamiento de los recursos biomásicos y el desarrollo sostenible minimizando los vertidos finales.

Esta valorización energética tiene como finalidad la optimización de la transformación de los residuos biomásicos en la obtención de diferentes productos como calor, electricidad, biocombustibles, adsorbentes, materia prima para producción de coque, etc.

El aprovechamiento energético de la biomasa residual presenta como ventajas que ésta se produce de forma continua como consecuencia de la actividad humana y que su coste es reducido salvo cuando su dispersión es elevada.

Actualmente, las tecnologías para la conversión termoquímica de la biomasa en biocarburantes para su uso en transporte (biodiesel y bioetanol para la automoción y bioqueroseno para aviación), han suscitado un creciente interés en la comunidad científica, los gobiernos y la industria [BioPlat, 2015].

Las biorrefinerías, al igual que ocurre con las refinerías de petróleo, consisten en una instalación que integra procesos de conversión y equipamiento para producir combustibles, energía y productos químicos, utilizando biomasa como materia prima (residuos agrícolas, agroindustriales, residuos orgánicos municipales, etc.) en lugar de petróleo [Ceia3, 2015].

La conversión de biomasa a través de las biorrefinerías muestra un elevado potencial de aplicación, motivado principalmente por la sostenibilidad del proceso y por el uso de material residual en la producción de energías alternativas y productos de alto valor añadido.

Es apropiado mencionar, la gran variedad de productos obtenidos en este tipo de industrias, debido a los muy diversos tipos de biomasa disponibles y a las diferentes tecnologías que pueden ser utilizadas en su desarrollo.

Esta fuente de energía renovable tiene el potencial de ser una alternativa más a los combustibles fósiles y ofrece como resultado beneficios a muchos países. Los biocombustibles termoquímicos a menudo pueden ser producidos a nivel interno y pueden mejorar la balanza comercial de un país al no depender de los mercados internacionales. Las industrias agrícolas locales se pueden ver beneficiadas al utilizar los materiales lignocelulósicos contenidos en los residuos de las mismas y, a su vez, minimizar el impacto de los residuos generados en la producción de alimentos [Bahng et al.,2009].

La bioenergía obtenida de la transformación de la biomasa para generar electricidad, calor o biocombustibles, es susceptible de ser utilizada como alternativa a los sistemas de calentamiento y generación de energía tradicionales en viviendas, hospitales, etc. mediante la

sustitución de las calderas actuales (calderas de gasóleo, de gas o de carbón) por calderas de biomasa o estufas de pellets [Prieto, 2009; IDAE, 2009].

Además de los beneficios a nivel comercial, la mayor ventaja que presenta la biomasa frente a los combustibles fósiles es su condición de recurso renovable. Toda la biomasa se genera a partir de la captación de energía solar por las plantas, la cual incorporan en su estructura química durante su crecimiento. Mediante el proceso de fotosíntesis, las plantas absorben CO_2 contribuyendo a reducir el contenido en gases de efecto invernadero en la atmósfera y sus consecuencias climáticas, Figura 1.4.

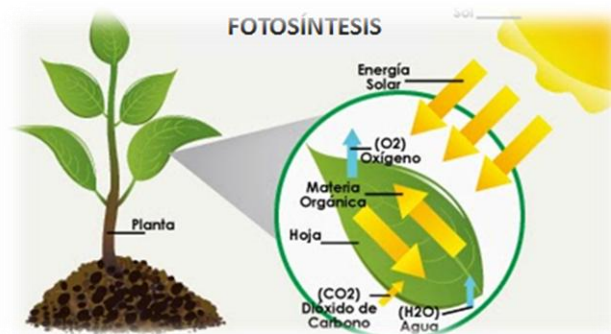


Figura 1.4 Producción de biomasa mediante el proceso de fotosíntesis
(<http://informacionde.info/informacion-sobre-la-fotosintesis/>).

Por este motivo, la biomasa es considerada como un combustible neutro respecto a las emisiones de CO_2 , ya que todo el CO_2 generado durante su conversión en energía o productos químicos se ha capturado previamente durante su formación.

La utilización de biomasa lignocelulósica como materia prima con emisiones de CO_2 no fósil ha sido impulsada recientemente en diversos sectores industriales, sustituyendo parcialmente al carbón o derivados del carbón. La biomasa o el producto sólido de su carbonización (carbón vegetal) podrían sustituir parcialmente al carbón como materia prima para la producción de coque y al binomio coque-carbón como agente reductor y combustible en el horno alto para la producción de arrabio, siendo muy importante en el sector siderúrgico para la producción de hierro y de acero [Hanrot et al., 2009].

Brasil es el referente mundial de consumo de biomasa tanto en la producción de carbón vegetal como en su utilización en hornos altos de pequeño tamaño [Díez et al., 2012; Bailis et al., 2013]. Actualmente, esta producción de carbón vegetal, se realiza con emisión de la materia volátil a la atmósfera, siendo un número mínimo de plantas industriales las que recuperan subproductos.

Es necesario por tanto, desarrollar alternativas a los sistemas de carbonización tradicionales, para crear sistemas más compatibles con el medioambiente, no exentos de limitaciones técnicas y económicas para su implantación.

Con el fin de optimizar la selección de la materia prima con vistas a su utilización posterior, ya sea como recurso energético o precursor de productos químicos, es necesario conocer en profundidad las características químicas de la biomasa lignocelulósica y de los productos obtenidos en su conversión (sólido, líquido y gas), así como su relevancia en los procesos termoquímicos [Díez y Borrego, 2013].

El estudio de este TFM se centra en el estudio y la valorización de biomasa residual de tipo vegetal y terrestre; en concreto, residuos de biomasa lignocelulósica procedente de la poda de árboles ornamentales de las dependencias del Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC) para su conversión en biocombustibles y/o materiales adsorbentes.

1.3 PROCESOS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA RESIDUAL

Como se observa en la Figura 1.5, los dos métodos principales de conversión de biomasa residual son los termoquímicos y los bioquímicos o biológicos.

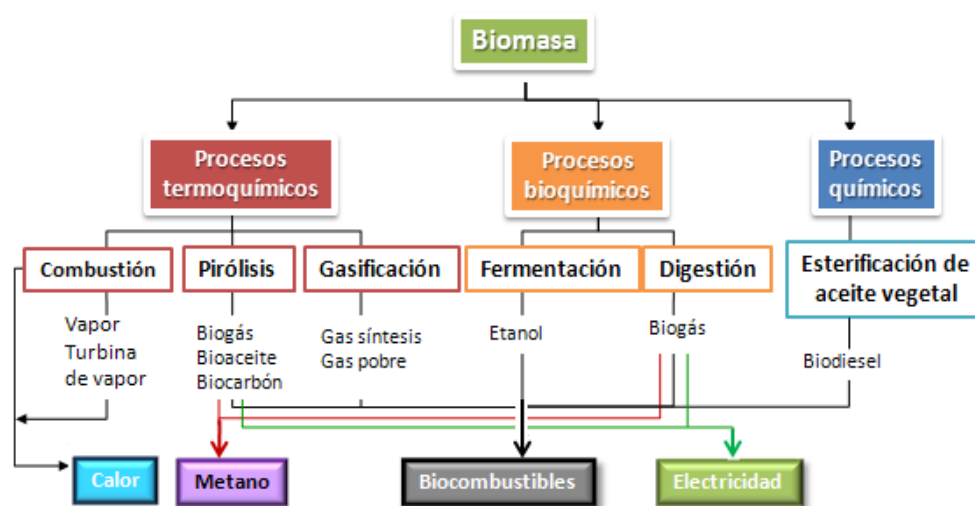


Figura 1.5 Procesos de conversión de residuos biomásicos.

▪ Métodos bioquímicos

Consisten en utilizar diversos tipos de microorganismos con el fin de degradar las moléculas a compuestos más simples de alta densidad energética. Puede tratarse de una digestión anaerobia de la biomasa por bacterias obteniendo biogás como producto, o de una fermentación alcohólica que transforma la biomasa en etanol (biocombustible), mediante la fermentación de azúcares.

▪ Métodos químicos

Consisten en la transformación de los ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales en una mezcla de hidrocarburos mediante procesos químicos no biológicos para crear un producto llamado Biodiesel, que sirve de combustible. Como materia prima se emplean, principalmente cereales, trigo, soja, maíz...

▪ Métodos termoquímicos

Se basan en la utilización del calor como fuente de transformación de la biomasa, implicando reacciones químicas a alta temperatura y pudiendo trabajar con la acción de catalizadores. Dependiendo de la cantidad de oxígeno presente se clasifican en tres procesos principales [Balat et al., 2009]:

- Combustión: Reacción de oxidación completa con exceso de aire en la que se libera agua y CO₂. Tiene lugar en un rango de temperaturas de entre 700-1400 °C y se utilizan toda clase de residuos, preferentemente sólidos.
- Gasificación: se lleva a cabo a temperaturas elevadas en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno, vapor de agua o hidrógeno), con el objetivo de optimizar la producción de gas de síntesis (CO+H₂). En este caso también se utiliza cualquier tipo de residuo preferentemente sólido.
- Pirólisis: Se trata de una degradación térmica en ausencia de oxígeno, en la que se obtienen diferentes productos (sólido, líquido y gas) en función de la velocidad de calentamiento y la temperatura de reacción. Proceso, que se explica en detalle en el apartado 1.4.

1.4 PIRÓLISIS

La pirólisis consiste en la transformación química de una sustancia de naturaleza orgánica con un aporte de energía, y en ausencia o deficiencia de oxígeno y en la que tienen lugar una serie de reacciones químicas -deshidratación, desalquilación, descarboxilación, condensación aromática, etc.-, que ocurren simultáneamente y que en el caso de la biomasa llevan a la formación de un material de carbono (biocarbón), productos gaseosos y un líquido condensable denominado alquitrán, en mayor o menor proporción, en función de la composición química de la materia prima y de las condiciones experimentales.

Para entender adecuadamente este proceso se requiere un conocimiento detallado que va desde la información estructural de la biomasa original hasta la composición elemental, pasando por la cinética y los mecanismos de reacción en fase gas y la distribución de productos [Bahng, 2009].

Es necesario dejar claro que el proceso de pirólisis es importante por sí mismo, para la producción de carbón vegetal y de precursores de carbón activado con propiedades especiales, aceites y biogás, pero también porque es una etapa ligada a los procesos de combustión y gasificación.

Las características de los productos resultantes de la pirólisis de madera, dependen de si la muestra pirolizada se trata de una madera dura o blanda. El término "madera" es un término bastante impreciso que identifica la amplia clase de árboles de tipo angiospermas (con frutos). El término "blanda" identifica la clase de árboles gimnospermas (sin frutos). Por tanto, los

términos de madera dura y blanda pueden ser engañosos, ya que tienen poca relación con la dureza de la madera para su transformación.

1.4.1 PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE LA BIOMASA

En el proceso de pirólisis, los componentes estructurales de la biomasa se descomponen dando lugar a compuestos volátiles, -algunos de los cuales pueden ser condensados y recuperados como productos líquidos (alquitrán y aceites), y otros como productos gaseosos-; y, además el residual se reorganiza estructuralmente en un material más rico en carbono. La Figura 1.6 presenta el aspecto de las fracciones resultantes de la pirólisis de una biomasa.



Figura 1.6 Fracciones generadas durante la pirólisis de la biomasa.

▪ **Biocarbón**

El producto sólido obtenido en la pirólisis, denominado biocarbón, material carbonoso, pirolizado, carbonizado, carbón vegetal (por su origen de los términos en inglés, *biochar*, *char*, *charcoal*), es un tipo de material carbonoso con estructura heterogénea, amorfa y porosa, constituida por una red aromática que, también, contiene materia inorgánica y compuestos orgánicos que no se llegan a transformar. El término actual biocarbón engloba los materiales carbonosos procedentes de la pirólisis de biomasa para los diferentes usos industriales, limitando el término de carbón vegetal para aplicaciones metalúrgicas (cobre, bronce, acero, níquel, aluminio...) y energéticas, aunque en la actualidad se tiende al uso del término, biocarbón. Además de estos usos convencionales como combustible y agente reductor, el carbón vegetal también se utiliza en el sector doméstico, para su uso en barbacoas y en el sector químico para la producción de sulfuro de carbono, carburo de calcio, carburo de silicio, negro de humo, etc.

En biorrefinerías muestra un alto potencial de aplicación, motivado principalmente por la sostenibilidad del proceso y por el uso de un residuo del proceso para la producción de energías alternativas y productos de alto valor añadido [Ceia3, 2015].

El biocarbón también puede ser utilizado como acondicionador del suelo, reteniendo el CO₂ y enriqueciendo a la vez la composición del suelo donde es depositado [Lehmann et al., 2003]. Sin embargo, uno de los usos más extendidos de este material carbonoso es como precursor de carbones activados, cuya principal característica es su gran capacidad de adsorción, su alto grado de porosidad y su elevada superficie específica [Bansal,2005].

La preparación de estos materiales adsorbentes se puede realizar por activación de cualquier tipo de material carbonoso: carbón mineral, turba, madera, huesos y cáscaras de frutos, etc, agrupándose éstos en dos grandes bloques: el constituido por combustibles fósiles (antracita y carbón bituminoso, lignito y turba) [Ruiz et al., 1993] y el constituido por biomasa vegetal (cáscara de coco o almendra, huesos de aceitunas, cenizas volantes) [Girón et al., 2015] y madera [Díaz, 2015].

- **Alquitrán**

El alquitrán es la fracción condensable, líquida a temperatura ambiente, constituida por una mezcla compleja de compuestos oxigenados [Demirbas, 2002] y que contiene dos fracciones: una acuosa, denominada ácido piroleñoso, que depende de la humedad original, del agua de constitución y de los productos de reacción solubles en medio acuoso; y una fracción orgánica que conforma los aceites de la pirólisis, motivo por el cual, también se le conoce con el nombre de bioaceite. El agua puede eliminarse mediante evaporación o destilación a una temperatura de 100 °C, pero es un proceso complicado, ya que puede causar cambios físico-químicos en el líquido de pirólisis [Milne et al., 1997].

El bioaceite se puede utilizar como materia prima en las refinerías de petróleo existentes, sin requerir una inversión de capital excesivamente alta. No obstante, al estar formado por compuestos oxigenados como aldehídos, cetonas, fenoles y ácidos orgánicos, hacen que el aceite sea demasiado complejo, inestable y ácido para su introducción en las tuberías existentes, petroleros y refinerías [Bridgwater et al., 1999; 2005].

Los líquidos obtenidos en el proceso de pirólisis también son susceptibles de un aprovechamiento energético. Pueden ser utilizados en diversas aplicaciones relacionadas con la industria química, así como combustible para la generación de calor (calderas), electricidad (motores) y transporte. Además, presentan la ventaja de ser más fácil de almacenar y manipular que la fracción gaseosa.

Una de las aplicaciones de la fracción líquida es su procesado, previa eliminación de la materia mineral mediante un lavado ácido, por tratamiento químico de la fase líquida completa (fase acuosa y fase orgánica o aceite) para obtener fertilizantes biodegradables, insecticidas, fungicidas, etc.; y, por otro lado, extrayendo alguno de sus componentes, los cuales son materias primas de interés para la síntesis de antibióticos, aditivos alimentarios y aditivos para combustible en la síntesis de resinas o como agentes espumantes.

Por otra parte, el creciente interés en el uso de combustibles derivados de la biomasa suscitado en los últimos años debido a la escasez de combustibles fósiles, ha hecho de la biomasa una alternativa más atractiva a los combustibles fósiles. En este sentido, las principales aplicaciones de los bioaceites de pirólisis están relacionadas con la producción de calor y electricidad en calderas, hornos, motores y turbinas de gas.

▪ Gas

El producto gaseoso, también denominado biogás, está formado principalmente por una mezcla de gases, entre los que destacan el H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , y otros hidrocarburos ligeros como C_2H_4 y C_2H_6 . Esto hace que el uso de esta fracción como combustible sea una alternativa a los combustibles fósiles convencionales. Tras realizar un tratamiento adecuado de lavado, filtración, etc., los gases de pirólisis pueden quemarse directamente para suministrar calor en el propio proceso, o en aplicaciones externas o usarse en equipos de conversión secundaria, como los motores de combustión interna, turbinas de gas o calderas cuyo objetivo es la producción de electricidad o potencia motriz. Esta fracción gaseosa también está dirigida a la producción de gas de síntesis ($H_2 + CO$), el cual se utiliza en la industria para la obtención de hidrógeno, síntesis de amoníaco, de metanol, y de combustibles líquidos o bien para un uso directo como combustible para la generación de electricidad [Van der Drift, 2006].

1.4.2 TIPOS DE PIRÓLISIS

Atendiendo a los parámetros de operación, como la temperatura de pirólisis, la velocidad de calentamiento o el tiempo de residencia en el reactor, los procesos de pirólisis se pueden dividir en varios grupos, siendo los más característicos: la pirólisis lenta convencional (carbonización), la pirólisis rápida, y la pirólisis instantánea o *flash* [Bahng et al., 2009]. El rango de los principales parámetros de operación se presentan en la Tabla 1.1 [Rincón, 2014].

Tabla 1.1 Principales parámetros de operación del proceso de pirólisis.

PROCESO	TIEMPO DE RESIDENCIA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA (°C)	PRODUCTOS
Torrefacción	<30 min	Lenta	200-320	Sólido, gas
Carbonización	Días	Muy lenta	400-500	Carbón vegetal
Convencional	5-30 min	Lenta	600	Gas, bioaceite y biocarbón
Rápida	0.5-5 s	Muy rápida	650	Bioaceite
Flash (líquidos)	<1 s	Rápida	<650	Bioaceite
Flash (gas)	<1 s	Rápida	< 650	Químicos y gas
Ultrarápida	< 0.5 s	Muy rápida	1000	Químicos y gas
Vacío	2-30 s	Media	400	Bioaceite
Hidropirólisis	<10 s	Rápida	<500	Bioaceite
Metanopirólisis	<10 s	Rápida	>700	Químicos

Adaptada a partir de referencias citadas en este trabajo y de Rincón, 2014.

▪ Torrefacción

La torrefacción, también llamada pirólisis moderada o tostado, es el proceso de descomposición térmica que sufre la biomasa a temperaturas de 200 a 320°C a presión atmosférica y en ausencia de agentes oxidantes. Durante este proceso se elimina el agua y productos orgánicos volátiles a la vez que se acortan largas cadenas de polisacáridos [Trasobares, 2011]. Este proceso de pretratamiento de la biomasa se

encuentra entre un proceso de secado y la pirólisis para modificar propiedades físico-químicas.

- **Pirólisis lenta**

En este proceso de pirólisis convencional la biomasa se calienta en un reactor de lecho fijo a una temperatura menor de 500 °C [Bahng et al., 2009; Rincón, 2014]. Las velocidades de calentamiento son lentas (0.1-1 °C/s) y el tiempo de residencia del vapor varía de 5 a 30 minutos [Rincón, 2015]. Dados los tiempos largos de residencia en el horno debido a la granulometría gruesa utilizada y la baja conductividad térmica de la madera, los productos en fase gaseosa pueden seguir reaccionando con otros productos para aumentar el rendimiento en material carbonoso o carbón vegetal [Apaydin-Varol et al., 2007]. Este tipo de pirólisis recibe el nombre de carbonización, el cual se ha usado durante miles de años para la producción de carbón vegetal.

- **Pirólisis rápida**

Este tipo de pirólisis utiliza velocidades de calentamiento mucho más rápidas (alrededor de 10 a 200 °C/ s), tiempos de residencia cortos (0.5-10 s) y tiene lugar a una temperatura de entre 600-1000 °C [Bahng et al., 2009].

Este proceso consigue maximizar el rendimiento de los productos líquidos resultantes, ya que una velocidad de calentamiento rápida permiten la conversión de compuestos de biomasa térmicamente inestables en un producto líquido antes de que formen el producto sólido carbonoso no deseado. Los procesos de pirólisis rápida producen aproximadamente 60-75% en peso de bio-aceite líquido, 15 a 25% en peso de un sólido carbonoso, y 10 a 20% en peso de gases no condensables, en función de la materia prima utilizada.

Las ventajas que presenta la fracción líquida, tanto por su mayor densidad energética, como por una mayor facilidad para el almacenamiento o el transporte, hacen que la pirólisis rápida sea una de las tecnologías más desarrolladas [Bahng et al., 2009].

- **Pirólisis instantánea**

La pirólisis instantánea, *flash* o *ultraflash* es una versión mejorada de pirólisis rápida que alcanza una temperatura de 800-1000 °C [Bahng et al., 2009; Rincón, 2014]. Las velocidades de calentamiento son muy elevadas, del orden de >1000 °C/s, y los tiempos de residencia muy cortos (<0.5 s) [Demibras, 2002; Rincón, 2014]. Con estas condiciones, se maximiza la proporción de materia volátil, tanto líquidos condensables como gases permanentes.

Debido a una velocidad de calentamiento rápida y un tiempo de reacción corto, para obtener mejores rendimientos, esta pirólisis requiere un tamaño de partícula más pequeño en comparación con el utilizado en otros tipos de pirólisis [Goyal, 2008].

En la Figura 1.7 se presenta, a modo de ejemplo, la distribución de productos obtenidos en diferentes tipos de pirólisis, que se comentarán a continuación.

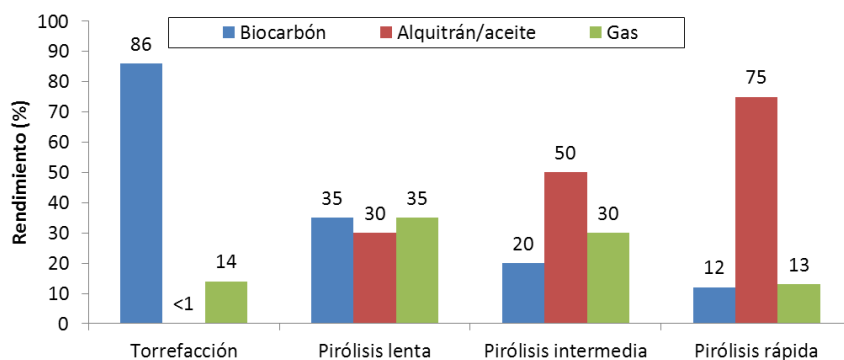


Figura 1.7 Distribución de productos en diferentes tipos de pirólisis [datos tomados de Brownsort, 2009; Jose y Bhaskar, 2015].

1.4.3 TERMOQUÍMICA DE LA PIRÓLISIS

La descomposición térmica de los materiales orgánicos se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas, además de procesos de transferencia de masa y calor. Actualmente existen numerosas publicaciones relacionadas con el mecanismo y la cinética de todo tipo de biomasa, desde madera hasta biomasa residual como cáscaras de pistacho y almendra, cáscara de nuez y caña de azúcar o hueso de aceituna. [Branca, Di Blasi, 2003; Apaydin-Varol et al., 2007; Caballero et al., 1996; White et al., 2011]. La descomposición termoquímica de la biomasa varía de un tipo de biomasa a otro en función de su composición. La biomasa terrestre está compuesta principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina, mientras que la biomasa marina, contiene polisacáridos como alginatos, laminarina, fucoidanos o manitol, lípidos y proteínas.

Dependiendo de la temperatura de pirólisis, el proceso transcurre en dos etapas; una primera etapa a temperaturas menores de 400 °C, denominada pirólisis primaria y una segunda etapa a temperaturas superiores de 400 °C, denominada pirólisis secundaria.

▪ Pirólisis primaria

Durante esta etapa tiene lugar la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina la cual se considera prácticamente finalizada a una temperatura relativamente baja de entre 450-500 °C. Existen diferentes mecanismos que describen la cinética química de la pirólisis primaria de biomasa [Caballero et al., 1996; Branca y Di Blasi, 2003], entre los que destacan:

- los mecanismos uni-componentes, en los cuales la descomposición de biomasa ocurre en tres reacciones paralelas que dan lugar a la formación de los principales productos de pirólisis (material carbonoso, bioaceite y gas);
- los mecanismos multi-componente donde se considera la presencia de productos intermedios.

- **Pirólisis secundaria**

Esta etapa de pirólisis incluye, además de las reacciones de descomposición secundaria en el producto sólido, las reacciones secundarias entre los volátiles que se liberan en el proceso, las cuales consisten en el craqueo (térmico y/o catalítico), oxidación parcial, y reacciones de repolimerización y condensación [Morf et al., 2002].

En general, las reacciones que se producen durante la descomposición térmica de las maderas, así como los compuestos mayoritarios derivados de las mismas son extremadamente complejas y no se conocen a la perfección [Shen, 2011; Antal y Grønli, 2003]. La utilización de compuestos modelo, celulosa, hemicelulosa y lignina, han proporcionado, información muy relevante tanto en pirólisis lenta como en pirólisis rápida, identificando, alcoholes, cetonas, furanos, fenoles, metoxifenoles o ácidos carboxílicos, cuya concentración varía según el tipo del material empleado, el diseño del reactor y las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso [Branca y Di Blasi, 2003].

2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Máster pretende establecer las bases iniciales para adquirir una mejor comprensión de la utilización de residuos biomásicos para aplicaciones energéticas y medioambientales. Con esta perspectiva, el objetivo global desde un punto de vista científico es la evaluación de las características químicas y de la composición de la pared celular de residuo de biomasa lignocelulósica procedente de la poda de cuatro especies de árboles ornamentales (álamo, castaño de Indias, platanero y tilo) de las dependencias del INCAR-CSIC de para su conversión en biocombustibles y/o materiales adsorbentes.

Para conseguir este objetivo general se han planteado un conjunto de objetivos específicos que comprenden:

- Establecer las similitudes y/o diferencias en las características químicas y estructurales de los diferentes residuos.
- Evaluar la relevancia de las características químicas y estructurales en el comportamiento térmico de los residuos de poda de las cuatro especies seleccionadas en condiciones de pirólisis a baja temperatura.
- Evaluar las características de los productos de pirólisis (biocarbón, gas y aceite/alquitrán) en función de los constituyentes de la pared celular (hemicelulosa, celulosa y lignina).

Desde un punto de vista académico, los objetivos se centran en:

- Poner en práctica los conocimientos adquiridos de los fundamentos teóricos y aplicaciones de diferentes técnicas analíticas, incluidas en el programa formativo del máster.
- Adquirir conocimiento de una materia prima renovable, como la biomasa lignocelulósica, la cual está marcando la denominada Transición Energética del siglo XXI en sus tres pilares: energía renovable, eficiencia energética y desarrollo sostenible.

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Para el desarrollo de este estudio, se seleccionaron residuos de cuatro especies de árboles ornamentales, procedentes de la poda primaveral de los jardines del INCAR-CSIC: álamo, castaño de Indias, platanero y tilo. Los residuos de la poda, principalmente ramas de diámetro variable, fueron separados y seleccionados por especie en el momento de la poda, desprovistos de las hojas y, posteriormente, tratados por métodos físico-mecánicos en los laboratorios del INCAR-CSIC.

3.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA ANÁLISIS

Las ramas recién cortadas están completamente húmedas y pueden llegar a tener un contenido en humedad total de aproximadamente 30-50%, por lo que se procede inicialmente a un proceso de secado natural a la intemperie durante unos días para rebajar su contenido en agua (*agua libre*). En estas condiciones no es posible todavía utilizar los residuos de poda en procesos termoquímicos de conversión ni tampoco realizar una preparación de la muestra por métodos físico-mecánicos para su caracterización. Por ello, es necesario someterlos a un proceso de evaporación del agua para reducir el contenido de humedad que todavía contienen en su interior consecuencia de las condiciones atmosféricas (*agua higroscópica o de saturación*). Este proceso de eliminación de la humedad se realizó en un secadero a 35 °C con corriente de aire circulante, hasta obtener una madera seca (madera con un contenido en humedad inferior al 12%), cuyo grado de humedad esté en equilibrio con la humedad relativa del aire y pueda ser manejada en trituradoras y molinos. Seguidamente, en una primera etapa de la preparación de la muestra, los residuos de poda se desmenuzan en una trituradora para hacer astillas y, posteriormente, se reduce progresivamente su tamaño en un molino hasta obtener los tamaños requeridos (<1 mm y <0.212 mm).

Es preciso aclarar que el agua en las maderas se encuentra en tres formas:

- agua libre, que se encuentra llenando las cavidades o huecos celulares, tiene movilidad hacia la superficie y, por tanto, es la primera en evaporarse en condiciones ambientales;
- agua higroscópica, ligada o de saturación, es la retenida entre las fibras que constituyen la pared celular por fuerzas de adsorción química (6%), física (6-15%) y de capilaridad (15-30%). Para eliminarla por un proceso de secado se requiere mucha más energía que para extraer el agua libre;

- agua de constitución, se encuentra en la pared celular, no puede eliminarse sin alterar la composición química de la pared celular y, por tanto, es un constituyente natural de las maderas.

El tamaño de partícula para realizar la caracterización química debe ser igual o inferior a 0.212 mm, necesario para asegurar una combustión completa y una buena repetitividad y reproducibilidad en los resultados. Para los ensayos de pirólisis se utiliza un tamaño <1 mm.

3.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

En la Figura 3.1 se esquematiza la caracterización química convencional de los cuatro residuos de biomasa lignocelulósica y cuyos protocolos se describen a continuación.

3.3.1 Determinación del contenido de humedad

El contenido de humedad de una biomasa, material poroso e higroscópico, está formado por la suma de sus diferentes formas, comentadas anteriormente.

La determinación de este tipo de humedad higroscópica se llevó a cabo con 3-4 g de biomasa por tratamiento térmico hasta 105 °C, manteniendo esta temperatura hasta masa constante de la muestra. Para este análisis se utilizó un analizador de humedad Mettler Toledo modelo HB43-S Halogen, provisto de una lámpara halógena como fuente calorífica (Figura 3.1). La determinación del contenido de humedad con luz halógena es un método no invasivo, más rápido y muy preciso en comparación con el método convencional de secado en mufla o estufa, por lo que se ha utilizado en la determinación de la humedad de las muestras intermedias obtenidas en la separación de los componentes lignocelulósicos de la biomasa.

3.3.2 Análisis inmediato

El análisis inmediato incluye las determinaciones de la humedad para análisis, de cenizas (Cz), y de materia volátil (MV). Puesto que la humedad de la biomasa, al igual que ocurre en otros combustibles, puede variar con el tiempo y las condiciones ambientales, los parámetros MV y Cz se expresan en una base seca (bs), la cual es más estable y característica del combustible.

Humedad de análisis

La determinación de la humedad higroscópica o específica de la muestra para análisis se llevó a cabo según el procedimiento de secado descrito en la norma UNE 32002, que consiste en determinar la pérdida de masa que sufre una muestra de 1 g al someterla a un tratamiento térmico a 105 °C en una estufa, manteniendo esta temperatura hasta conseguir que la masa sea constante.

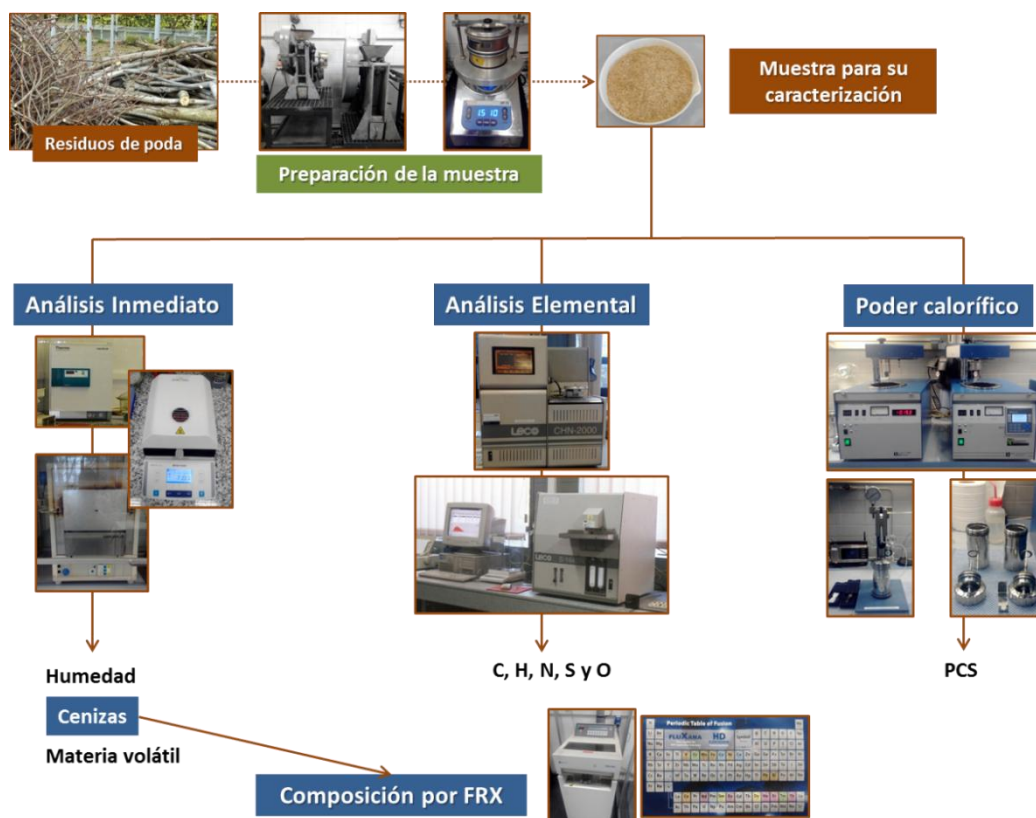


Figura 3.1 Caracterización química convencional de los residuos lignocelulósicos.

Cenizas

El contenido en cenizas se determinó calentando 1 g de muestra en una estufa (Heraeus) a 815 °C durante 1 hora en presencia de oxígeno, siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 32004.

En estas condiciones se produce una oxidación de la materia orgánica a dióxido de carbono y a vapor de agua, y de los componentes minerales a sus correspondientes óxidos. Así, las cenizas son el residuo sólido de la incineración en corriente de aire, procedente de los compuestos inorgánicos presentes. Es decir, la fracción inorgánica de la muestra, la cual no es combustible. Las cenizas obtenidas no tienen necesariamente la misma composición que la materia mineral presente en la biomasa original, ya que pueden existir pérdidas por volatilización o alguna interacción entre los constituyentes.

La determinación del contenido de cenizas en la biomasa se realiza a una temperatura de calcinación más baja (500-575 °C) que para los combustibles fósiles sólidos (815 °C), debido a la mayor reactividad de la biomasa y a la presencia de componentes minerales relativamente inestables, principalmente carbonatos, que descomponen en un intervalo de temperatura entre 600 y 800 °C, lo que implica una pérdida de masa.

En este estudio se ha seleccionado la temperatura más alta, 815 °C, por similitud con los combustibles fósiles y las futuras aplicaciones de las biomásas caracterizadas.

Materia volátil

El contenido en materia volátil se determinó en un horno (Heraeus) mediante un tratamiento térmico de la muestra a 900 °C, durante 7 minutos en una atmósfera inerte, siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-EN ISO 18123.

Carbono fijo

El carbono fijo (CF) se define como la fracción sólida libre de cenizas que se forma por tratamiento térmico en ausencia de oxígeno. Este parámetro en combustibles se calcula a partir de los valores experimentales obtenidos para la materia volátil y las cenizas en base seca. Por tanto, el carbono fijo se calcula por la expresión:

$$CF = 100 - MV_{bs} - Cz_{bs}$$

siendo, MV y Cz, los contenidos en materia volátil y cenizas, respectivamente, expresados en una base seca (bs).

3.3.3 Análisis elemental

El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presente en una muestra. Para la determinación del C, H, N, y S se utilizaron analizadores elementales automáticos, que se basan en la descomposición térmica de la muestra en condiciones específicas.

El contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno se llevó a cabo en un equipo automático LECO CHN-2000 (Figura 3.1). Tras realizar el calibrado del equipo utilizando ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como patrón, se introducen en el mismo 50 mg de cada muestra aproximadamente. El sistema dispone de un horno donde se lleva a cabo la combustión instantánea y completa de la muestra en una atmósfera de oxígeno puro a 950 °C. En estas condiciones el carbono se transforma en CO₂, el hidrógeno en H₂O y el nitrógeno en una mezcla de óxidos, expresados generalmente como NO_x. Estos gases permanentes derivados de la combustión (CO₂, H₂O y NO_x) son arrastrados con helio como gas portador y se hacen pasar por varios detectores: un detector de infrarrojo (IR) específico para la detección de las moléculas de CO₂, otro detector de IR sensible a las moléculas de H₂O y, finalmente, un detector de conductividad térmica (TCD) para cuantificar el nitrógeno previa reducción de los NO_x con cobre elemental.

La determinación del azufre total se llevó a cabo en un equipo automático LECO *Sulphur Determination* S-144-DR (Figura 3.1) con una temperatura máxima de trabajo de 1500 °C. Es necesaria una temperatura alta que asegure la combustión del azufre en todas las formas presentes en la muestra a SO₂, así como la descomposición de ciertas especies como los sulfatos. La combustión de la muestra tiene lugar, por tanto, a 1350 °C en corriente de oxígeno. El SO₂ formado se cuantifica por su absorción en el infrarrojo.

El contenido de oxígeno se estima por diferencia a 100 de la suma de los otros elementos, carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre total y cenizas. Si bien existen microanalizadores que permiten la determinación directa, la forma más habitual es expresarlo como diferencia. En este trabajo, el contenido de oxígeno se calculó por diferencia.

3.3.4 Poder calorífico

El poder calorífico se define como la cantidad de calor que se libera cuando se quema la unidad de masa de un combustible en condiciones normalizadas. Su determinación se llevó a cabo en una bomba calorimétrica adiabática IKA C4000 (Figura 3.1), siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 164001. La muestra sólida (1 g, <0.212 mm) se colocó en una cámara donde se efectuó una combustión con oxígeno a presión elevada (30 bares). La camisa adiabática de agua absorbe el calor generado por el combustible. Debido a que los gases producidos durante la combustión se encuentran a temperaturas relativamente bajas y el ensayo se lleva a cabo a alta presión, la mayor parte del agua condensa, por lo que se determina el poder calorífico bruto a volumen constante, -poder calorífico superior, PCS-. Es decir, el PCS incluye el calor latente de condensación del vapor formado a partir de la humedad de la muestra y del producido por combustión del hidrógeno. Puesto que en la combustión el vapor de agua sale a la atmósfera sin llegar a condensar se realiza una corrección en el valor del PCS, y se calcula el poder calorífico neto -poder calorífico inferior, PCI- a volumen constante. La corrección considera la energía térmica necesaria para vaporizar el agua (calor latente de vaporización del agua a 25 °C, 49.24 kcal/kg).

$$PCI = PCS - 49.24 H$$

donde,

PCS y PCI: poder calorífico superior e inferior, respectivamente, de la muestra estabilizada al aire; H: contenido en hidrógeno, expresado en tanto por ciento en base seca (% bs).

3.3.5 Composición de cenizas por fluorescencia de rayos X

La determinación de la composición de cenizas se llevó a cabo en un espectrómetro de fluorescencia secuencial de rayos X (FRX), de tipo dispersión de longitud de onda, (WDXRF) modelo SRS 3000 de Bruker, provisto de un tubo de rodio (Rh) como fuente de rayos X. Las cenizas se obtuvieron calentando aproximadamente 60 g de muestra de biomasa (tamaño de partícula <1 mm) en una mufla hasta 815 °C en presencia de oxígeno.

La preparación de las muestras de las cenizas se ha llevado a cabo por el método de fusión en un horno de inducción específico, denominado perladora, modelo PHILIPS Perl'X3. Se ha utilizado una mezcla al 50% de metaborato (LiBO_2)/tetraborato de Litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) como fundente, en una proporción 16:1 de cenizas (*calcinadas previamente a 1000 °C*). La mezcla empleada como fundente, tiene carácter ácido, por lo que sirve para disolver los óxidos de la muestra (funde a una temperatura de 800 °C).

La fusión se realizó en un crisol de platino sometido a calentamiento por radiofrecuencia en un dispositivo con agitación para conseguir una buena homogenización de la mezcla fundente-muestra. Se produce un primer calentamiento a 800 °C, durante 3 minutos, para disolver la mezcla y, a continuación, se eleva la temperatura hasta 1200 °C y se mantiene durante 6 minutos, para destruir su composición de partículas y mineralógica.

El fundido resultante se vierte sobre un platillo de platino de 40 mm de diámetro que dará forma a la perla de vidrio o disco vítreo. La perla se introduce en el espectrómetro de FRX (SRS 3000 Bruker) donde se miden las intensidades de fluorescencia de los rayos X de los elementos requeridos. El análisis cuantitativo se realizó en base a la calibración y las correcciones interelementales establecidas a partir de perlas elaboradas con materiales de referencia certificados.

3.4 DETERMINACIÓN DE COMPONENTES ESTRUCTURALES Y NO ESTRUCTURALES

Para llevar a cabo la determinación de los tres componentes estructurales de la madera, (celulosa, hemicelulosa y lignina), la muestra debe encontrarse libre de los componentes solubles o sustancias extraíbles (componentes no estructurales). El procedimiento seguido se esquematiza en la Figura 3.2 y los protocolos basados en métodos físico-químicos y químicos se describen a continuación.

3.4.1 Determinación de extraíbles

Para la determinación de extraíbles se realizó una extracción sucesiva en un equipo Soxhlet con acetona para la determinación del contenido en extraíbles lipofílicos, seguida de una extracción de compuestos hidrosolubles con agua caliente a reflujo. Después de la extracción sucesiva, la fracción insoluble denominada biomasa libre de extraíbles se utilizó para determinar la proporción en que se encuentran los componentes estructurales, lignina y polisacáridos (celulosa y hemicelulosas).

3.4.1.1 Extracción con acetona

La primera extracción con acetona, disolvente orgánico polar y volátil (p. eb. 56 °C), permite separar compuestos secundarios de la biomasa y se llevó a cabo en un extractor Soxhlet. El dispositivo utilizado en esta técnica de separación sólido-líquido consta de un refrigerante, un extractor que contiene un cartucho poroso con la muestra para llevar a cabo la extracción por contacto continuo del disolvente (acetona) con la muestra sólida (biomasa) y un matraz esférico. La extracción en Soxhlet tiene la ventaja de realizar un sinnúmero de extracciones de manera automática, con el mismo solvente que se evapora y condensa llegando siempre de manera pura al material. La Figura 3.2 muestra el dispositivo utilizado. El procedimiento utilizado sigue las recomendaciones de la norma UNE-EN-ISO 14453, que concuerda con la norma TAPPI T 204 om-88.

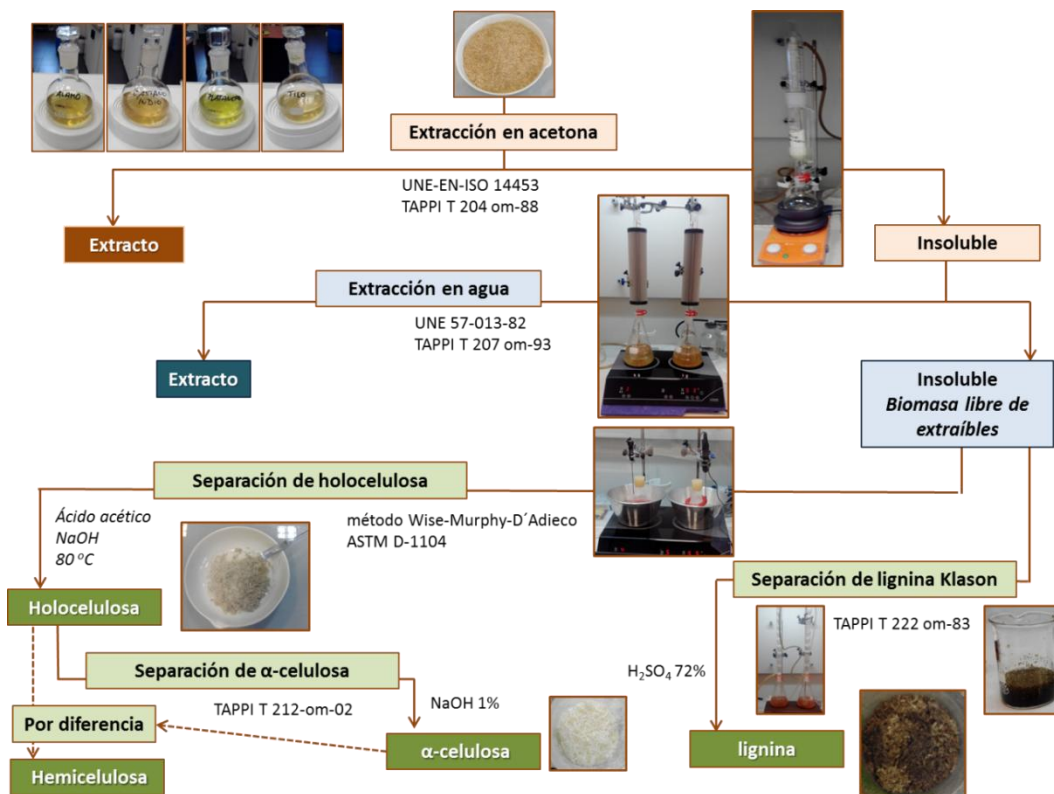


Figura 3.2 Esquema de la separación de componentes estructurales y no estructurales de los residuos lignocelulósicos.

Un cartucho de celulosa con 5 g de biomasa se coloca en el extractor Soxhlet, se rellena el extractor con acetona hasta que sifone una vez, se deja el extractor con acetona hasta la mitad y se conecta una placa calefactora. Al aplicar calor, el disolvente se evapora y asciende hasta el refrigerante, donde se condensa y cae sobre la muestra contenida en el cuerpo extractor. La acetona va extrayendo los compuestos solubles de la muestra a la vez que aumenta su nivel y vacía por efecto sifón. De esta forma la concentración de los compuestos solubles va aumentando en la disolución contenida en el matraz. Este proceso se repite durante 3 horas desde que comienza la ebullición y el primer sifonado, tiempo necesario para que se hayan disuelto todas las sustancias solubles. Tras este tiempo se saca el cartucho con la muestra (insoluble en acetona) y se seca en estufa a 70 °C hasta masa constante. Para llevar a cabo la eliminación del disolvente y obtener el extracto seco se realiza una destilación a vacío en un rotavapor Heidolph. La cantidad de extraíbles en acetona se expresa en tanto por ciento referido a la biomasa original seca.

3.4.1.2 Extracción con agua

El material soluble de la extracción con acetona se somete a una extracción con agua caliente bajo reflujo para determinar el contenido en compuestos hidrosolubles (taninos, gomas, colorantes, azúcares, almidones, etc.). Esta determinación se realizó siguiendo la norma UNE 57-013-82, que concuerda con la norma TAPPI T 207 om-93.

La muestra extraída en acetona se introduce en un matraz Erlenmeyer con 600 ml de agua destilada. Se instala el sistema de reflujo y se conecta una placa calefactora como indica la Figura 3.2. Para asegurar que se hayan disueltas todas las sustancias hidrosolubles se mantiene durante 3 horas desde que comienza la ebullición. Tras este tiempo, la filtración del extracto se realiza a presión reducida utilizando un embudo Büchner con un papel de filtro de 90 mm de diámetro y tamaño de poro de 15-17 μm . El material insoluble se seca a 70 °C hasta peso constante. La cantidad de extraíbles en agua caliente se expresa en tanto por ciento referido a la biomasa original seca.

3.4.2 Determinación de la holocelulosa

La separación de la holocelulosa (hemicelulosa y celulosa) se llevó a cabo siguiendo el método de Wise, Murphy y D'Adieco [Wise et al., 1946]. Este método está en consonancia con el descrito en la norma ASTM D-1104 y se basa en que el material lignocelulósico puede ser tratado con una disolución de clorito sódico a temperatura moderada para determinar los hidratos de carbono. Este método emplea ácido acético que acidifica el medio y fuerza la transformación del clorito sódico en óxido de sodio, el cual degrada selectivamente la lignina solubilizándola (proceso de deslignificación). El producto sólido obtenido está constituido por el conjunto de polisacáridos estructurales de la madera, es decir, la celulosa y la hemicelulosa.

Para llevar a cabo la determinación de holocelulosa se toma 1 g de la muestra obtenida tras la extracción en acetona y agua. Se introduce en un matraz Erlenmeyer con agua destilada y se conecta un baño maría como se muestra en la Figura 3.2, hasta conseguir una temperatura de 80-85 °C. Cuando la muestra ha alcanzado la temperatura adecuada, se añade clorito sódico y ácido acético glacial, y se remueve periódicamente. Se repite el mismo proceso cada hora hasta que la muestra se vuelva blanca, añadiendo los reactivos hasta un mínimo de tres veces. Tras la última adición se espera una hora, y se enfrían los matraces en agua con hielo. Finalmente, se filtra la muestra empleando una placa porosa del número 3 (tamaño de poro de 16-40 μm) y se lava con agua destilada fría, acetona y de nuevo agua fría. Una vez lavada la muestra se seca en estufa a 105 °C hasta peso constante. La cantidad de holocelulosa se expresa en tanto por ciento referido a la biomasa original seca.

3.4.3 Determinación de α -celulosa y hemicelulosa

Debido a que el método empleado para la separación de la holocelulosa de la biomasa no permite separar la celulosa y la hemicelulosa, se ha tratado la holocelulosa para separar la α -celulosa, siguiendo el procedimiento descrito en la norma Tappi T 212-om-02.

La celulosa se clasifica en α -, β - y γ -celulosa dependiendo de su solubilidad en NaOH. La α -celulosa es la fracción de celulosa de alto peso molecular, no degradada y que no se disuelve en condiciones alcalinas específicas. La β -celulosa es la fracción soluble que precipita por acidificación de la solución (celulosa degradada) junto con una parte de la hemicelulosa y la γ -celulosa es la fracción que permanece en solución, principalmente hemicelulosa. Puesto que

el biopolímero de α -celulosa representa más de 90% de la celulosa de la madera, se aisló este biopolímero y el contenido en hemicelulosa se estima por diferencia entre la holocelulosa y la α -celulosa.

$$\% \text{ Hemicelulosa} = \% \text{ Holocelulosa} - \% \alpha\text{-celulosa}$$

Para la determinación de α -celulosa, se mezcla la holocelulosa con 100 ml de NaOH al 1% durante 30 minutos, manteniendo todo en agitación constante. A continuación se filtra la muestra utilizando una placa porosa del nº 3 (tamaño de poro de 16-40 μm), y se lava hasta lograr un pH del agua de lavado igual al pH inicial. Una vez lavada la muestra se seca a 60 °C hasta masa constante.

3.4.4 Determinación de la lignina Klason

La lignina aislada recibe distintos nombres en función del disolvente utilizado para su aislamiento. Cuando se trata la muestra libre de extraíbles en medio ácido y se disuelven los polisacáridos, el material insoluble es una lignina muy condensada y poco reactiva, denominada lignina Klason o Willstater. El método de la hidrólisis ácida cuantitativa descrito en la norma TAPPI T 222 om-83, consiste en una hidrólisis en dos etapas: una primera con ácido sulfúrico al 72% que hidroliza los polisacáridos a oligosacáridos y una segunda al 4% que rompe los oligómeros a monosacáridos. De esta forma precipita la lignina Klason, una fracción insoluble en medio ácido.

Este método es muy adecuado para los materiales lignocelulósicos pues permite una determinación cuantitativa de la lignina Klason y mediante técnicas cromatográficas posteriores determinar la concentración de los monómeros de los polisacáridos. En este trabajo, se utilizó este método sin realizar un análisis posterior de los monómeros.

Para la determinación de la lignina, se toma 1 g de muestra seca tras la extracción en acetona y agua (*muestra libre de extraíbles*) y 15 ml de ácido sulfúrico al 72% y se mantiene en agitación constante durante 2 horas. A continuación se pasa la muestra a un Erlenmeyer con agua destilada hasta conseguir una disolución final de ácido sulfúrico del 4%. Seguidamente, la disolución se mantiene en ebullición suave durante 4 horas (Figura 3.2). Tras este proceso, se filtra la muestra empleando una placa porosa del número 3 (tamaño de poro de 16-40 μm) y tras sucesivos lavados con agua destilada, se seca en estufa a 105 °C hasta peso constante.

3.5 COMPORTAMIENTO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA BIOMASA EN CONDICIONES DE PIRÓLISIS

El análisis termogravimétrico de la biomasa original y del biocarbón se realizó en un analizador simultáneo TA Instruments SDT2960 de diseño horizontal. En él se obtienen la curva de pérdida de peso (termograma, TG) y, mediante el cálculo de la primera derivada de la pérdida de peso respecto al tiempo, la curva DTG. La información del comportamiento térmico de una muestra mediante las curvas TG/DTG, obtenidas en condiciones de pirólisis y en régimen

dinámico, permite comparar los perfiles termogravimétricos de las diferentes maderas y determinar los siguientes parámetros termogravimétricos:

- MVT1-T2: la cantidad de materia volátil desprendida en intervalos de temperatura específicos.
- Tmax y DTGmax: la temperatura y la velocidad de la máxima evolución de volátiles, respectivamente.
- CY: el rendimiento en producto sólido.

La cantidad de muestra utilizada en TGA fue de aproximadamente 8 mg y el tamaño de partícula <0.212 mm. El crisol utilizado fue de platino, de 110 μ l de capacidad (3.65 mm de altura y 6.15 mm de diámetro). El tamaño de partícula utilizado, en todos los casos, es el mismo que el empleado en el análisis inmediato y elemental. El tratamiento térmico en atmósfera inerte se realizó a temperatura programada (régimen dinámico) desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, un tiempo de estabilización de 5 minutos y una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 ml/min para asegurar una atmósfera inerte y la evacuación de los gases generados.

3.6 PIRÓLISIS DE LOS RESIDUOS BIOMÁSICOS

La pirólisis a baja temperatura de la biomasa se llevó a cabo a nivel de laboratorio en un dispositivo constituido por un horno tubular horizontal calentado eléctricamente con cuatro orificios que alojan cuatro reactores de cuarzo (300 mm longitud y 20 mm de diámetro) que van conectados al correspondiente módulo de enfriamiento y condensación de los gases generados en el proceso. La Figura 3.3 recoge un esquema del dispositivo experimental utilizado, el cual está diseñado para la determinación de la capacidad aglomerante del carbón por el método Gray-King y se describe en la norma ISO 502.

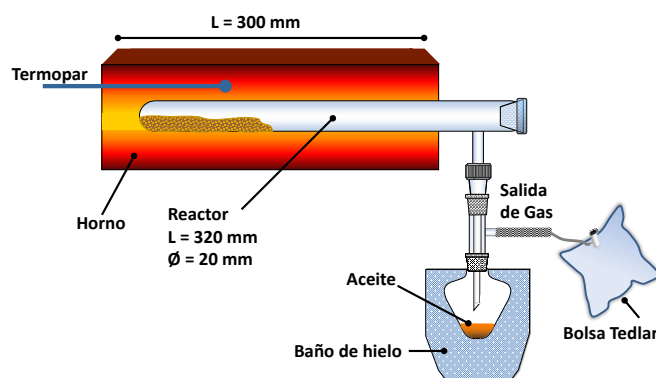


Figura 3.3 Esquema del dispositivo de pirólisis y de recogida de aceite y gas.

En cada reactor se extienden longitudinalmente aproximadamente 8 g de cada biomasa con un tamaño de partícula <1 mm. El proceso de pirólisis se realizó a 475 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de estabilización de 15 min, sin aporte de ningún gas inerte y de arrastre, por lo que el proceso tiene lugar en la atmósfera de los propios volátiles

generados en la descomposición de la biomasa. A la salida del reactor se conecta un dispositivo para facilitar la condensación de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis (aceite/alquitrán). Los gases no condensables se recogen por la vía de evacuación existente en una bolsa Tedlar de 1 litro de capacidad, para su posterior análisis mediante CG.

La fase líquida se centrifuga a 13500 rpm para separar la fracción acuosa (ácido piroleñoso) y la fase no acuosa (aceite/alquitrán).

En cada ensayo se realizó un balance de materia, obteniendo la proporción de gases producidos en cada caso por diferencia entre el peso inicial y la suma de los pesos de aceites y biocarbón.

3.7 CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTORES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA E IONIZACIÓN DE LLAMA (CG-TCD-FID)

El análisis cromatográfico de los gases de pirólisis se realizó en un cromatógrafo Agilent 7890A, provisto de tres canales en paralelo con tecnología de inyección automática de muestra, siete columnas (cinco columnas rellenas y dos columnas capilares), sistemas para retrolavado por inversión de flujo (*backflush*) y tres detectores. Este sistema cromatográfico se caracteriza por un alto nivel de automatización y los tres canales consisten en:

- Canal de hidrocarburos (Canal FID): canal con detector de ionización de llama (FID) para análisis de hidrocarburos desde metano hasta pentano (C_1 a C_5) con dos columnas capilares para la separación cromatográfica con helio como portador. Los hidrocarburos con ≥ 6 átomos de carbono (C_{6+}) son eliminados de la columna revirtiendo el flujo del gas portador y haciéndolos salir del puerto de inyección, y eluidos como un único pico al inicio del análisis.
- Canal de gases permanentes (Canal TCD2): canal con detector TCD, helio como gas portador y de referencia, para el análisis de gases permanentes (O_2 , N_2 , CO , CO_2 y CH_4) en tres columnas rellenas, una de ellas actuando como pre-columna.
- Canal del hidrógeno (Canal TCD3): canal con detector TCD, nitrógeno como gas portador y de referencia para el análisis de hidrógeno, únicamente, con dos columnas rellenas (precolumna con retrolavado por inversión de flujo y columna rellena).

Las características de las siete columnas cromatográficas se detallan en la Tabla 3.1 y las condiciones operatorias referentes al programa de temperatura para la separación cromatográfica se exponen en la Tabla 3.2.

El detector TCD se considera un detector universal que responde a todos los compuestos de una mezcla gaseosa, excepto al gas portador utilizado. En este detector se compara la conductividad térmica de dos flujos de gases: el gas portador puro (de referencia) y el eluido de la columna (gas portador+analíto).

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla 3.1 Características de las columnas y función que desempeñan en el análisis cromatográfico CG-TCD-FID.

Fase estacionaria	Tipo de columna	Dimensiones de columna	Gas portador	Flujo/Presión de gas portador	Separación cromatográfica y gases analizados
Canal de hidrocarburos (Canal FID)					
DB-1 (100% Dimetilpolisiloxano)	Capilar sílice fundida	15 m x 0.32 mm x 5 µm espesor	Helio	4 ml/	Hidrocarburos saturados y olefínicos C ₁ -C ₅
HP-PLOT Al ₂ O ₃ "S"	Capilar sílice fundida	25 m x 0.32 mm ID x 8 µm espesor	Helio	4 ml/min	Isómeros de Hidrocarburos saturados y olefínicos C ₁ -C ₅
Canales de gases permanentes e hidrocarburos ligeros					
Canal TCD2 (Canal de gases permanentes e hidrocarburos ligeros)					
HayeSep Q 80/100 mallas	Rellena	0.5 m x 1/8 in. OD x 2 mm ID	Helio	23.5 psi	precolumna
HayeSep Q 80/100 mallas	Rellena	1.83 m x 1/8 in. OD x 2 mm ID	Helio	23.5 psi	CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄
Tamiz molecular 5A (tamaño de poro de 5 Å), 60/80 mallas	Rellena	2.44 m x 1/8 in. OD x 2 mm ID	Helio	4 ml/min (5 min), velocidad 100 ml/min hasta 25 ml/min (10 min)	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO
Canal TCD3 (Canal de hidrógeno)					
HayeSep Q 80/100 mallas	Rellena	0.91 m x 1/8 in. OD x 2 mm ID	Nitrógeno	5 psi	Precolumna con retrolavado por inversión de flujo
Tamiz Molecular 5A (tamaño de poro de 5 Å), 60/80 mallas	Rellena	2.44 m x 1/8 in. OD x 2 mm ID	Nitrógeno	44 psi	H ₂

OD: diámetro externo; ID: diámetro interno; in: pulgadas

Tabla 3.2 Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis CG-TCD-FID.

Parámetro	
Temperatura inicial del horno (°C)	60
Temperatura de los detectores (°C)	250
Programa de temperatura	
Rampa 1	60 °C (1 min), 20 °C/min hasta 80 °C
Rampa 2	80 °C, 30 °C/min hasta 190 °C
Rampa 3	45 °C/min hasta 100 °C (5 min)

Los cambios en la temperatura de los filamentos del detector, calentados eléctricamente, se ven afectados por la conductividad térmica del gas que fluye a su alrededor, se detectan y se miden como un cambio en la resistencia eléctrica. El helio es uno de los gases portadores óptimos para detección en TCD, ya que su conductividad térmica es de 5 a 10 veces mayor que la mayoría del resto de componentes de una muestra gaseosa. Sin embargo, el hidrógeno tiene una conductividad térmica mayor que el helio, y pequeñas cantidades de hidrógeno (<20%) en helio, a temperaturas moderadas, tienen conductividades térmicas menores que las de cada componente solo. Si se utiliza helio como gas portador, un pico de hidrógeno puede aparecer como positivo, negativo o como un pico dividido y, además la respuesta no es lineal. La solución es utilizar nitrógeno o argón como gas portador. Esto elimina problemas inherentes al uso de helio como portador, pero reduce la sensibilidad para otros componentes presentes en la muestra. Por este motivo el equipo dispone de dos canales de TCD y en el canal TCD3 se analiza únicamente H₂ con nitrógeno como gas portador.

La muestra de gas de pirólisis fue introducida directamente de la bolsa tipo Tedlar al sistema de inyección, produciéndose el llenado simultáneo de tres bucles de entrada (*loops*) asociados a cada canal (25 µl para canal FID, en el cual hay interpuesto un divisor de flujo *-split-* ajustado en una relación 80:1, 250 µl para canal TCD2 y 100 µl para canal TCD3).

La configuración de este cromatógrafo permite obtener la máxima información de una muestra gaseosa en una sola inyección. Esta configuración es, por tanto, muy adecuada para el análisis de las fracciones gaseosas de pirólisis con matrices complejas, reduciendo considerablemente el tiempo de análisis y aumentando la precisión.

Previa identificación de cada componente a partir de la comparación de su tiempo de retención con patrones en las condiciones establecidas (mismo gas portador, rampa de temperatura y flujo), el análisis cuantitativo de los gases detectados se realizó mediante la integración del área de cada pico cromatográfico y con los calibrados para cada gas en el rango de concentración adecuado, obteniéndose la concentración de cada componente gaseoso en la muestra y expresado en %vol. Todas las líneas de calibración tienen una correlación lineal >0.99. La repetibilidad en el área de cada pico cromatográfico y el tiempo de retención se evaluaron con análisis duplicados.

3.8 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR-IRTF)

Los espectros de infrarrojo medio con transformada de Fourier (IRTF) se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet IR 8700, provisto de un divisor de haz de XT-KBr, una fuente global y dos detectores:

- **DTGS:** Piroeléctrico constituido por un cristal de sulfato de triglicina deuterado, que opera a temperatura ambiente en el rango espectral $4000-400\text{ cm}^{-1}$.
- **MCT-A:** Semiconductor de banda estrecha y alta sensibilidad, constituido por un cristal de una aleación de mercurio, cadmio y telurio, que trabaja a temperatura sub-ambiente, enfriado con nitrógeno líquido y cuyo rango espectral va desde 4000 hasta 650 cm^{-1} .

Para la obtención de los espectros IRTF de las muestras del bioalquitrán (fases acuosa y orgánica) se utilizó un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante de 45° y un rebote, modelo Smart Orbit en combinación con el detector MCT-A. El dispositivo ATR utilizado se presenta en la Figura 3.4.

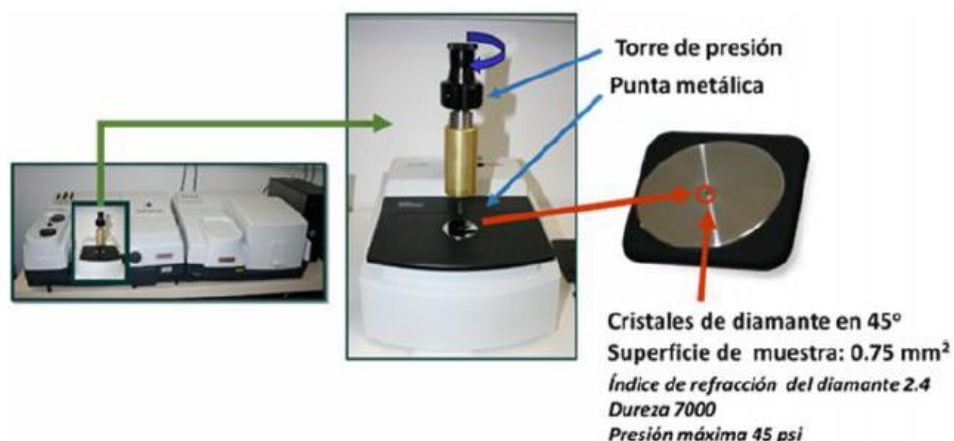


Figura 3.4 Cristal de diamante de un rebote y un ángulo incidente de 45° .

La reflectancia total atenuada, es un modo de espectroscopía IR basada en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con elevado índice de refracción. En este accesorio ATR se aprovechan las propiedades físicas de la luz cuando ésta se encuentra con dos materiales con diferencias en el índice de refracción, como son la muestra y el cristal de ATR. La radiación penetra unas micras más allá de la superficie del cristal donde se produce la reflexión total. Si en el lado exterior del cristal se coloca un material absorbente (muestra), la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada. El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan que se produzcan sucesivas reflexiones en sus caras internas.

Los espectros IRTF-ATR se registraron sobre las muestras líquidas directamente, sin ningún tipo de preparación especial a una resolución de 4 cm^{-1} con 64 barridos en el rango espectral entre 4000 y 650 cm^{-1} .

4. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se describen y analizan los resultados de la composición química y del comportamiento térmico de los residuos de la poda de las cuatro especies de árboles ornamentales: álamo, castaño de Indias, platanero y tilo. En la Figura 4.1 se muestran fotografías de estas especies seleccionadas con detalle de su tronco, hoja, flor y fruto y se detalla la taxonomía de cada especie.

4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS RESIDUOS BIOMÁSICOS

La caracterización química de los cuatro residuos lignocelulósicos, procedentes de la biomasa de la poda de árboles ornamentales, se llevó a cabo mediante análisis inmediato, elemental y poder calorífico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición química de los residuos biomásicos.

ESPECIE	ÁLAMO	CASTAÑO DE INDIAS	PLATANERO	TILO
Análisis Inmediato				
Humedad (%)	7.37	9.46	6.46	8.74
Cenizas (% bs)	2.77	3.47	1.88	3.16
Materia volátil (% bs)	79.31	73.81	80.50	77.89
Carbono Fijo (%)	17.92	22.72	17.62	18.95
Composición Elemental				
C (% bs)	49.41	49.35	49.39	48.77
H (% bs)	5.70	5.59	5.89	5.79
N (% bs)	0.60	0.86	0.67	0.80
S (% bs)	0.04	0.06	0.07	0.05
O (% bs)*	41.48	40.67	42.10	41.43
Poder Calorífico				
PCS (kcal/kg)	4680	4553	4600	4559
PCI (kcal/kg)	4401	4279	4312	4275

*Calculado por diferencia a 100 (100-Cz-C-H-N-S); bs: referido a una base seca.

La muestra de platanero presenta el mayor contenido en materia volátil, 80.5% en una base seca, y el menor contenido en cenizas (1.88%), proporcionándole un carbono fijo de 17.62%, el cual es similar al residuo procedente del álamo. Por el contrario, la muestra de castaño que presenta el mayor contenido en cenizas, 3.47%, se caracteriza también por un contenido menor en materia volátil (73.81%), lo que le confiere el porcentaje mayor de carbono fijo (22.72%). El tilo presenta unas características intermedias entre la pareja álamo-platanero y el residuo del castaño.





				
Nombre común más frecuente	ÁLAMO NEGRO	CASTAÑO DE INDIAS CASTAÑO INDIO	PLATANERO PLÁTANO DE SOMBRA	TILO
CÓDIGO	ALA	CAS	PLA	TIL
	Taxonomía			
Reino	Plantae o Vegetal	Plantae o Vegetal	Plantae o Vegetal	Plantae o Vegetal
División	Magnoliophyta	Magnoliophyta	Magnoliophyta	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida	Magnoliopsida	Magnoliopsida	Magnoliopsida
Orden	Malpighiales	Sapindales	Proteales	Malvales
Familia	Salicaceae	Sapindaceae	Platanaceae	Malvaceae
Subfamilia		Hippocastanoideae		Tilioideae
Género	<i>Populus</i>	<i>Aesculus</i>	<i>Platanus</i>	<i>Tilia</i>
Especie	<i>Populus nigra</i>	<i>Aesculus hippocastanum</i>	<i>Platanus hispanica</i>	<i>Tilia platyphyllos</i>

Figura 4.1 Especies arbóreas seleccionadas

Comparando los resultados obtenidos de las cuatro muestras de madera con los valores de maderas de especies frondosas procedentes de la gestión forestal [UNE-EN ISO 17225-1:2014], se puede afirmar que el porcentaje de cenizas en todas las especies analizadas es algo más elevado que el correspondiente a maderas maduras ($\leq 1\%$). El mayor contenido en cenizas en este tipo de residuos biomásicos está en consonancia con los valores de residuos de cinco especies diferentes, recogidos en varias localidades de la provincia de Badajoz [Matías Prieto et al. 2009], en los que el contenido en cenizas varía desde un 2% hasta un 8% en función de la especie y del grosor de la rama. La proporción de cenizas aumenta a medida que disminuye el grosor de la rama, debido a una mayor proporción de corteza frente a la madera madura, lo que coincide con el hecho de que el contenido en cenizas de la corteza es superior al de la madera madura [Senelwa y Sims, 1999; AVEBIOM, 2008]. Por tanto, los contenidos en cenizas de los residuos estudiados en este trabajo están en consonancia con lo anterior, ya que los residuos de poda corresponden a ramas jóvenes que posteriormente fueron trituradas en su totalidad, incluyendo tanto la corteza como la madera madura.

Las muestras con un mayor contenido en cenizas, en principio, serían las menos interesantes desde el punto de vista de la aplicación medioambiental, sin embargo vistas como recursos biomásicos energéticos, las más adecuadas serían aquellas cuyo poder calorífico sea el más alto; en nuestro caso, las de álamo y platanero (≥ 4600 kcal/kg). Los otros dos residuos tienen valores similares, tanto del poder calorífico superior como del inferior (PCS y PCI, respectivamente).

Existen diferentes modelos matemáticos que se han desarrollado para estimar el poder calorífico a partir de las características de los combustibles. A modo de ejemplo, se ha utilizado el modelo de predicción basado en la composición elemental y el contenido en ceniza, desarrollado por Gaur-Andreed en 1995 con la siguiente fórmula:

$$PCS = 0.3491 * C + (1.1783 * H) - (0.1034 * O) - (0.0151 * N) + (0.1005 * S) - (0.0211 * Cz)$$

En la Figura 4.2 se comparan los valores obtenidos a partir del modelo empírico y los correspondientes a los obtenidos en una bomba calorimétrica, siendo las diferencias mínimas y menores de 10 Kcal/Kg.

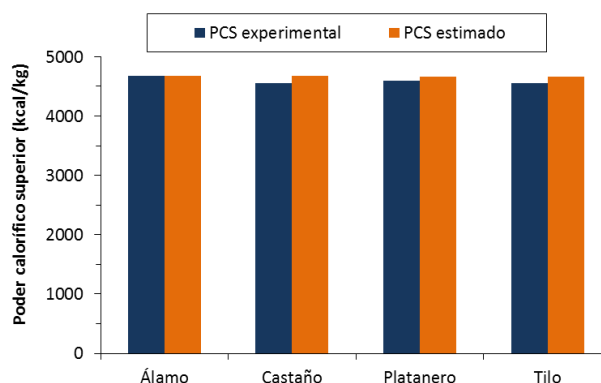


Figura 4.2. Comparación del poder calorífico superior (PCS) de los residuos biomásicos, experimental y estimado a partir de la composición elemental.

Debido a sus características, este tipo de residuos cumpliría los criterios de calidad de humedad (<10%) y poder calorífico (>4300 kcal/kg) para pélets de alta calidad, pero no la especificación del contenido en ceniza (<0.5%), lo que les llevaría a la categoría de pélets de baja calidad en la fabricación de pélets de biomasa forestal para aplicaciones térmicas con producción de calor y agua caliente [IDAE, 2009].

Por otra parte, los residuos biomásicos de madera, en general y éstos en particular, se caracterizan por un contenido en carbono próximo al 49%, un contenido en hidrógeno entre 5.5 y 6% y un alto contenido en oxígeno (~41%), representando estos elementos más del 95% de su composición elemental. Se puede decir que la composición elemental es muy similar para los distintos residuos biomásicos.

Los elementos presentes en las cenizas de los residuos de poda de las cuatro maderas se determinaron por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX). En la Tabla 4.2 se incluyen los elementos mayoritarios y minoritarios en forma de óxidos presentes en las cenizas de las especies arbóreas estudiadas.

Tabla 4.2 Composición de las cenizas de los residuos biomásicos por FRX.

ESPECIE	ÁLAMO	CASTAÑO	PLATANERO	TILO
Na ₂ O (%)	0.49	0.93	0.77	1.25
K ₂ O (%)	8.94	11.40	16.00	7.19
CaO (%)	70.83	67.56	56.18	73.81
MgO (%)	5.94	3.95	8.36	3.28
SrO (%)	0.17	0.22	0.18	0.23
Fe ₂ O ₃ (%)	0.32	0.77	0.41	0.48
MnO (%)	0.00	0.12	0.00	0.16
P ₂ O ₅ (%)	10.10	8.79	11.00	8.07
ZnO (%)	0.17	0.13	0.00	0.00
Al ₂ O ₃ (%)	0.00	0.71	0.32	0.54
SiO ₂ (%)	0.76	2.19	1.56	2.15
SO ₃ (%)	2.40	2.96	4.97	2.53

Como se puede observar, las cenizas de las cuatro maderas estudiadas -álamo, castaño de indias, platanero y tilo- están constituidas, fundamentalmente, por Ca, representando el CaO entre un 56 y un 73%. Otros elementos mayoritarios son K, P, Mg y S. La concentración dominante de Ca es una característica común a todas las especies arbóreas y al igual que su alto contenido en potasio su concentración varía según el tipo de madera.

La mayor concentración de Ca en las cenizas corresponde al álamo y al tilo, mientras que en el castaño y el platanero destaca también el contenido en potasio. Así, el Ca es el metal alcalinotérreo más abundante y el K, el más abundante de los alcalinos.

De las especies estudiadas, el platanero es el que presenta la composición en cenizas más diferente. Éste se caracteriza por un contenido bajo en Ca y contenidos altos en K, Mg, P y S.

En contraposición Mn, Zn, Al, y Fe, entre otros, son los elementos minoritarios en las cenizas.

Aunque la cantidad de cenizas de biomasa es relativamente pequeña en comparación con la de combustibles fósiles como el carbón o productos de la carbonización, como el coque, la

composición química de las cenizas es muy relevante en procesos energéticos y termoquímicos, debido a que constituyen una parte no productiva del material y son el origen de problemas operacionales durante la combustión de biomasa, por ej. formación de depósitos, corrosión, emisión de partículas. Por otra parte, en el proceso de gasificación con CO_2 , los óxidos básicos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) presentes tanto en carbón y coque como en biomasa promueven la velocidad de gasificación de la materia orgánica, incrementando su reactividad; mientras que el otro grupo conformado por óxidos de los no metales (óxidos ácidos), como P_2O_5 , y de los semimetales (óxidos anfóteros, SiO_2 y Al_2O_3), afectan a la gasificación de la materia orgánica disminuyendo la velocidad de la reacción e inhibiendo el efecto catalítico [Diez y Borrego, 2013]. Por tanto, los residuos lignocelulósicos con cenizas ricas en Ca, K, Mg y Fe, promueven la velocidad de reacción en procesos de gasificación.

A diferencia del carbón y del coque, las cenizas procedentes del proceso de combustión de la biomasa tienen un carácter altamente básico y son ricas en elementos esenciales para las plantas. Por tanto, su devolución al suelo contribuye a completar el ciclo natural de los nutrientes, corrigiendo la acidez de suelos forestales ácidos, ya que devuelven al medio una parte de los nutrientes extraídos durante el aprovechamiento forestal [Lestander, 2012]. Por otro lado, las cenizas también muestran un buen potencial como una alternativa sostenible para la industria del cemento [Paris et al., 2016; Demis et al. 2014; Hinojosa et al., 2014].

4.2 COMPONENTES ESTRUCTURALES Y NO ESTRUCTURALES

La biomasa lignocelulósica está constituida por componentes estructurales y no estructurales. Los componentes estructurales son los que forman la pared celular y son polímeros de tres tipos: celulosa, hemicelulosa y lignina, mientras que los componentes no estructurales que se encuentran en una proporción menor son los denominados sustancias extraíbles y la materia mineral. La proporción de estos componentes varía con la especie, entre la madera de árboles de la misma especie, en las diferentes partes del propio árbol, en la madera de la albura y duramen, en dirección radial y longitudinal.

Las sustancias que se pueden extraer con disolventes, forman en su conjunto uno de los componentes secundarios de la biomasa, y pertenecen a diferentes clases y/o familias de compuestos orgánicos, tales como hidrocarburos alifáticos (grasa, ceras) y aromáticos, alcoholes, fenoles, terpenos, terpenoides, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, glicéridos, y compuestos nitrogenados, hidratos de carbono de bajo peso molecular o lignina soluble. Debido a que ningún disolvente extrae por sí solo la totalidad de estos compuestos, se han desarrollado diferentes procedimientos que permiten extraer los compuestos secundarios empleando disolventes de diferente polaridad y poder extractivo. En este trabajo, tal y como se ha comentado en el apartado de Materiales y Metodología experimental, se realizó una extracción sucesiva en un equipo Soxhlet con acetona (Eacetona) y agua caliente (Eagua) para la determinación del contenido en extraíbles lipofílicos y compuestos hidrosolubles, respectivamente.

La distribución de los componentes de los residuos de poda de las cuatro especies seleccionadas, en g por 100 g de madera seca, se presenta en la Tabla 4.3, y en la Figura 4.3 se muestra esta distribución referida al total de cada familia de componentes (extraíbles de naturaleza orgánica y estructurales).

Tabla 4.3 Distribución de los componentes estructurales y no estructurales de los residuos biomásicos.

ESPECIE	ÁLAMO	CASTAÑO	PLATANERO	TILO
Extraíbles	17.47	12.28	11.60	11.59
Eacetona (% bs)	8.48	7.31	5.69	6.13
Eagua (% bs)	9.00	4.98	5.91	5.46
Holocelulosa (% bs)	62.79	66.08	68.19	69.60
Celulosa (% bs)	43.34	41.71	44.32 ± 0.78*	48.05
Hemicelulosas (% bs)	19.45	24.37	23.87 ± 0.65*	21.55
Lignina (% bs)	16.97	18.16	18.46	15.66

*Datos de determinaciones duplicadas.

El álamo es la madera que presenta la mayor cantidad de extraíbles en acetona y en agua, en torno al 17.5%, lo cual implica, que el contenido en componentes estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina) sea menor que para el resto (79.76% vs 84%).

Por otra parte, las maderas de castaño de indias, platanero y tilo, contienen aproximadamente la misma cantidad total de extraíbles, entre 11-12% bs, siendo el castaño el que presenta una mayor proporción de extraíbles en acetona (7.31% bs).

Comparando los cuatro residuos, se puede establecer de forma muy general, un orden decreciente de las proporciones de los dos componentes de materia extraíble.

Extraíbles	Álamo > Castaño ≈ Platanero ≈ Tilo
Eacetona	Álamo > Castaño > Tilo > Platanero
Eagua	Álamo > Platanero > Tilo > Castaño

Aunque difieren en la cantidad total de extraíbles, las maderas de álamo, platanero y tilo contienen cantidades similares de compuestos lipofílicos (Eacetona) e hidrosolubles (Eagua), aprox. 50% respecto al total de componentes (Figura 4.3). El castaño, sin embargo, presenta una cantidad mayor de extraíbles en acetona, aproximadamente un 60%, y un 40% de sustancias solubles en agua, sugiriendo una menor cantidad de compuestos más polares.

Estos componentes extraíbles, externos a la pared celular, suelen encontrarse en la cavidad celular, en vasos resinosos, etc. No son compuestos mayoritarios en maderas maduras pero su contenido es importante, ya que pueden modificar las propiedades físicas y estabilidad térmica de las maderas [Shebani et al., 2008].

Los componentes estructurales de la biomasa lignocelulósica son los polímeros que forman la pared celular y engloban, como se ha comentado previamente, la holocelulosa y la lignina. La holocelulosa, a su vez, es el conjunto de polisacáridos estructurales de la madera, formada por celulosa y hemicelulosa. Las cuatro maderas estudiadas presentan un perfil muy similar del contenido de estos componentes.

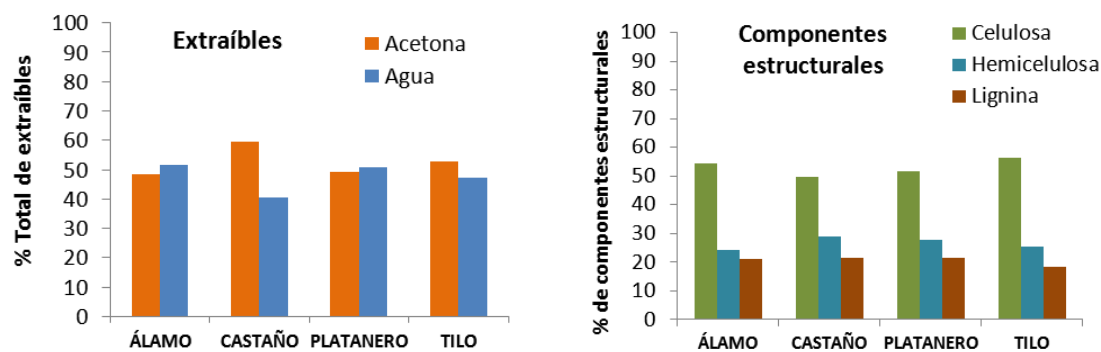


Figura 4.3 Distribución de los componentes estructurales y no estructurales.

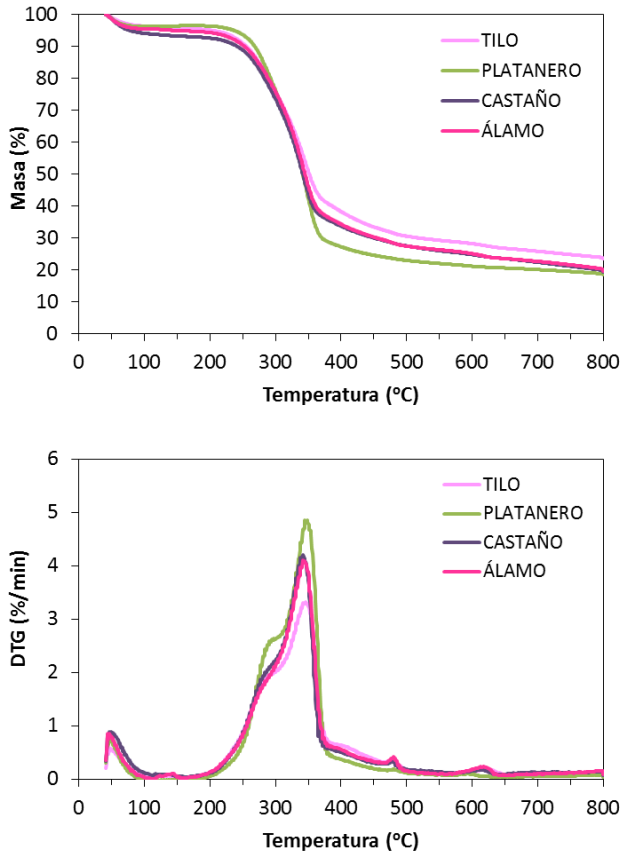
La holocelulosa, fracción de carbohidratos en la madera, conforma el 62-70%, siendo la celulosa el componente mayoritario de la pared celular (Tabla 4.3). El tilo es la especie con mayor contenido en celulosa, 48% en el tejido vegetal. Como es de esperar, la celulosa es el componente mayoritario de la pared vegetal en todas las maderas y representa más del 40% (Tabla 4.3). Los valores en proporción relativa a los componentes estructurales son un poco más elevados, aproximadamente de un 53%, Figura 4.3.

La hemicelulosa y la lignina actúan como biopolímeros de unión de las diferentes capas que conforman la pared celular y se localizan entre las fibras de celulosa. La hemicelulosa representa entre un 25% y un 29% del total de la masa de los componentes estructurales. Por último, aunque las maderas de castaño y platanero tienen valores muy similares de lignina en base seca (18% aproximadamente), se puede observar cómo en proporción relativa, se asemejan mucho a los valores del álamo, presentando las tres maderas, aproximadamente un 21-22% del total de componentes.

4.3 COMPORTAMIENTO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA BIOMASA

En el análisis termogravimétrico (TG) en régimen dinámico se obtiene la evolución de masa de una muestra a medida que aumenta la temperatura, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y de atmósfera de reacción; obteniéndose la curva denominada TG o termograma y la curva de la primera derivada de la masa con respecto al tiempo (DTG, por sus siglas en inglés). En la Figura 4.4 se muestran ambas curvas para los cuatro residuos estudiados a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de N₂ y resume los resultados más significativos.

Los perfiles TG y DTG se caracterizan por una primera etapa de pirólisis desde temperatura ambiente hasta 150 °C que corresponde a la evaporación de la humedad de la muestra, que en el caso del castaño llega hasta un 7.32%. La segunda etapa corresponde a la degradación térmica de los componentes de naturaleza orgánica de los residuos lignocelulósicos: extraíbles, hemicelulosa, celulosa y lignina. Este es el comportamiento térmico que identifica los materiales lignocelulósicos y que ha sido ampliamente descrito por diferentes autores y comparados con los correspondientes a los componentes lignocelulósicos [Díez et al., 2012].



Parámetros termogravimétricos				
	ALA	CAS	PLA	TIL
Hemicelulosa				
Tmax (°C)	296	294	298	295
DTGmax (%/min)	2.10	2.10	2.64	2.09
Celulosa				
Tmax (°C)	342	342	348	345
DTGmax (%/min)	4.10	4.21	4.86	3.33
Lignina				
Tmax (°C)	376	376	381	376
DTGmax (%/min)	0.64	0.59	0.50	0.74
MV200-340 (%)				
	42.6	43.7	46.5	39.3
MV340-380 (%)				
	18.2	17.3	23.6	17.5
MV380-800 (%)				
	17.9	17.7	10.9	18.2
CY800 (%)				
	20.6	20.6	19.0	24.4

Tmax y DTGmax: temperatura y velocidad de máxima velocidad de evolución de materia volátil, respectivamente; MVT1-T2: materia volátil emitida entre las temperaturas T1 y T2; CY: rendimiento en biocarbón.

Figura 4.4 Curvas TG y DTG de los residuos de las cuatro especies arbóreas.

Esta etapa de pirólisis comprende desde 200 °C hasta la temperatura final programada de 800 °C y está formada por varios picos solapados. El pico principal en el perfil DTG a una temperatura de 342-348 °C se asigna a la descomposición de la celulosa y presenta la mayor velocidad de pérdida de peso. Los extremos en los DTG max son para el tilo con 3.33 %/min y 4.86 %/min para el platanero. En el pico DTG de celulosa se observa un hombro, el cual se asigna a la hemicelulosa y que estará más o menos resuelto en función de la cantidad de hemicelulosa, de la estabilidad térmica de la hemicelulosa y de la contribución de los extraíbles. Este pico se localiza a una temperatura alrededor de 295 °C con una velocidad menor que la de celulosa. El álamo con un contenido en hemicelulosa más bajo (19.45%, Tabla 4.3) es el residuo que presenta en su perfil DTG un nivel más alto de solapamiento entre hemicelulosa y celulosa. El platanero, por el contrario, presenta la separación más acusada.

Finalmente, la descomposición de la lignina abarca un rango mucho más amplio de temperatura, que ha sido identificado entre 200 y 800-900 °C, solapando su descomposición con las de hemicelulosa y celulosa y prolongándose a temperaturas mayores. Sin embargo, debido a su baja reactividad térmica sólo parte de ella se descompone en las dos etapas iniciales, hemicelulosa-celulosa. En los perfiles DTG se aprecia como una cola del pico de la celulosa. Tomando el inicio de descomposición de la lignina desde la intersección con el pico de celulosa hasta 800 °C (MV380-800), la reactividad térmica es mucho menor que en las etapas anteriores.

Como resultado de la degradación parcial de los componentes de los residuos biomásicos en las condiciones de pirólisis aplicadas, el rendimiento en biocarbón es relativamente bajo, 19-24.4%, siendo el valor más bajo para el platanero y el mayor valor para el tilo.

4.4 PIRÓLISIS DE LOS RESIDUOS BIOMÁSICOS

El rendimiento de los productos obtenidos de la pirólisis en un reactor horizontal de lecho fijo de las cuatro especies de madera (álamo, castaño de indias, platanero y tilo) a 475 °C, y con una velocidad de calentamiento lenta (5 °C/min), se presenta en la Tabla 4.4.

Tabla 4.5 Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos a 475 °C.

ESPECIE	ÁLAMO	CASTAÑO*	PLATANERO*	TILO*
Biocarbón (%)	31.5	31.5 ± 0.2	28.8± 0.3	30.3 ± 0.6
Biogás (%)	17.9	18.3 ± 0.2	19.6 ± 2.6	19.3 ± 1.8
Bioalquitrán (%)	50.7	50.2	51.6	50.5
Ácido piroleñoso (%)	32.7	36.6 ± 2.1	40.3 ± 1.5	37.5± 0.5
Bioaceite (%)	18.0	13.6 ± 2.1	11.3 ± 0.8	13.0 ± 1.3

*Datos de determinaciones duplicadas; bs: base seca

Del balance de materia se puede deducir que la distribución de los productos de la pirólisis a temperatura baja es bastante similar, aunque existen pequeñas diferencias que es preciso mencionar. Los residuos de las cuatro especies presentan un rendimiento en producto sólido (biocarbón) muy similar entre sí, siendo el platanero el que produce menor cantidad de producto carbonoso, aproximadamente 29%. En cuanto a la fracción gaseosa, ésta es una fracción menor con una proporción entre 17 y 20%.

La fracción líquida (bioalquitrán) es la mayoritaria, representando un 50% de los productos de pirólisis y está formada por dos fracciones: una acuosa, denominada ácido piroleñoso y una orgánica que conforma los aceites de la pirólisis, motivo por el cual, también se le conoce con el nombre de bioaceite. En cuanto al ácido piroleñoso, la madera que presenta mayor rendimiento es el platanero con un 40.3%. El álamo, sin embargo, es la que produce menos ácido piroleñoso, obteniendo por tanto una mayor cantidad de bioaceites (18%).

Esta distribución de los productos de pirólisis está en consonancia con resultados previos obtenidos en el mismo reactor a una temperatura de 500 °C, sin utilizar un gas para eliminar del reactor los productos formados [Esteban Díez, 2013]. En estas condiciones se favorece la formación de productos de descomposición primaria, minimizando las reacciones de pirólisis secundarias de las materias volátiles en fase vapor y las interacciones sólido-gas.

De los componentes estructurales de la madera, el que más contribuye a la formación del biocarbón es la lignina, mientras que la mayor contribución a los gases y alquitrán serán la celulosa y la hemicelulosa.

4.4.1 Composición del biocarbón

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados del análisis inmediato, elemental y poder calorífico de los biocarbones obtenidos a 475 °C. El álamo y el platanero presentan los contenidos de cenizas más bajos, próximos al 7%, mientras que el tilo destaca por la acumulación de una

elevada cantidad de cenizas en el producto sólido de pirólisis, sugiriendo una cantidad menor de materia orgánica, como queda reflejado en el carbono fijo. El residuo de tilo del que procede es el que tiene una cantidad de materia mineral relativamente elevada (Tabla 4.1) y una concentración alta de Ca (Tabla 4.2). El biocarbón del castaño también tiene un contenido relativamente alto en cenizas. Los otros tres biocarbones poseen un carbono fijo similar del orden del 70%. La materia volátil residual (materia volátil determinada a 475 °C) de estos materiales es similar, entre 5.18 y 5.65%, y se corresponde con compuestos volátiles que quedan atrapados en la red porosa del material.

Tabla 4.6 Composición química de los biocarbones obtenidos en la pirólisis.

BIOCARBÓN	ÁLAMO	CASTAÑO	PLATANERO	TILO
Análisis Inmediato				
Humedad (%)	4.07	5.43	4.21	4.80
Cenizas (% bs)	7.06	8.48	6.72	11.93
MV475 (% bs)*	5.18	5.31	5.63	5.65
MV (% bs)	21.93	22.49	22.64	26.58
Carbono Fijo (%)	71.0	69.03	70.6	61.49
Composición Elemental				
C (% bs)	79.97	82.79	82.67	78.81
H (% bs)	2.85	2.60	3.10	2.80
N (% bs)	1.46	1.19	1.08	1.12
S (% bs)	0.03	0.04	0.07	0.04
O (%) **	8.61	10.61	6.36	5.30
Poder Calorífico				
PCS (kcal/kg)	6918	6865	7242	6885

*Materia volátil a 475 °C; **calculado como 100-Cz-C-H-N-S; bs: referido a una base seca.

Durante el proceso de pirólisis se produce un enriquecimiento en carbono, el cual conlleva un aumento del poder calorífico de estos productos sólidos respecto de los residuos biomásicos de los que proceden. Para estos materiales de carbono, el poder calorífico superior llega a ser de 6865-7242 kcal/kg.

El aumento en carbono conlleva una pérdida de H y de O durante el proceso de pirólisis, como se observa en el diagrama de van Krevelen (Figura 4.5), el cual relaciona las relaciones atómicas O/C e H/C para combustibles [van Krevelen, 1993].

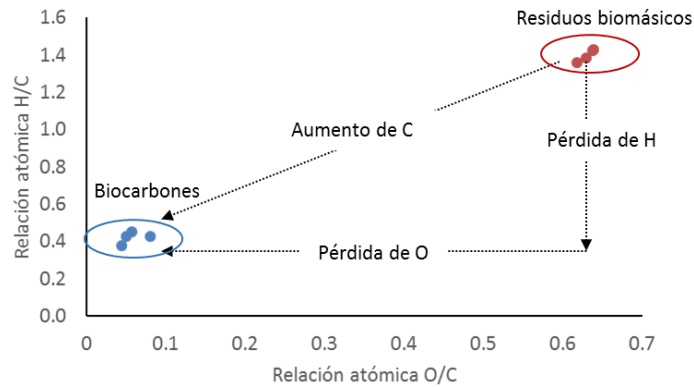


Figura 4.5 Variación de las relaciones atómicas O/C y H/C de los residuos biomásicos y de los biocarbones obtenidos a 475 °C.

4.4.2 Composición del gas de pirólisis por CG-TCD-FID

Los gases de pirólisis se analizaron mediante CG-TCD-FID. La distribución de los gases permanentes (H_2 , CO, CO_2 , CH_4) e hidrocarburos ligeros (C_xH_y) se presenta en la Tabla 4.6. En la Figura 4.6 se muestra, a modo de ejemplo, la separación cromatográfica y la identificación de los productos gaseosos obtenidos en los tres canales, así como un esquema simplificado del diseño de cada uno de los canales.

Tabla 4.7 Composición del gas de pirólisis.

ESPECIE	ÁLAMO	CASTAÑO	PLATANERO	TILO
H_2	0.6	0.4	0.2	0.3
CH_4	8.2	3.4	3.4	4.3
CO_2	54.9	63.1	61.2	62.1
CO	32.1	31.1	33.3	30.8
Etano	1.4	0.6	0.5	0.7
Etileno	0.6	0.3	0.2	0.3
Propano	0.5	0.2	0.2	0.2
Propileno	0.5	0.2	0.2	0.3
C_{4+}	0.7	0.3	0.4	0.4
H_2S+COS	0.4	0.4	0.5	0.6
C_{2+}	3.7	1.6	1.5	1.9

Los óxidos de carbono, CO_2 y CO, dominan la fracción gaseosa producida a partir de todos los residuos de madera estudiados, constituyendo estos gases más del 87% de la totalidad de los gases de pirólisis. De los dos gases mayoritarios, el CO_2 es el más abundante con un 55-63% y el CO supone alrededor del 30% en volumen. Para las cuatro especies la contribución de CO es prácticamente constante y de esta forma la cantidad global de CO_2+CO es menor para el álamo, que además genera menor cantidad de biogás.

La proporción relativa CO_2/CO se mantiene en todos los residuos y está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores para la carbonización de madera a baja temperatura, velocidad lenta de calentamiento, reactores de diferente diseño y con utilización o no de un gas inerte de arrastre [Yang et al., 2006; Park et al., 2010]. Así por ejemplo, en la pirólisis de residuos de aceite de palma a una temperatura <450 °C, la fracción gaseosa está constituida fundamentalmente por CO_2 y CO, como consecuencia de la ruptura de enlaces C=O y C-O en los componentes estructurales, hemicelulosa y celulosa, y la concentración de ambos gases es aproximadamente 2:1 [Yang et al., 2006].

Los tres componentes de la biomasa contribuyen a la formación de gases no condensables, aunque en diferente medida. La formación de CO_2 a partir de la hemicelulosa se produce, principalmente, por la ruptura y reconstitución de grupos carbonilo (C=O), ácidos carboxílicos (-COOH), ésteres (-COOR), anhídridos (R-COO-R'), que tienen lugar en el intervalo de temperatura entre 200 y 320 °C. La celulosa descompone en un intervalo estrecho de temperatura entre 260 y 360 °C, y contribuye en menor proporción, debido a la inexistencia de grupos C=O en su estructura, generando principalmente CO. La formación de CO se debe a la ruptura de grupos de tipo éter (C-O-C) y el mayor generador de CO a temperaturas inferiores a 600 °C es también la hemicelulosa.

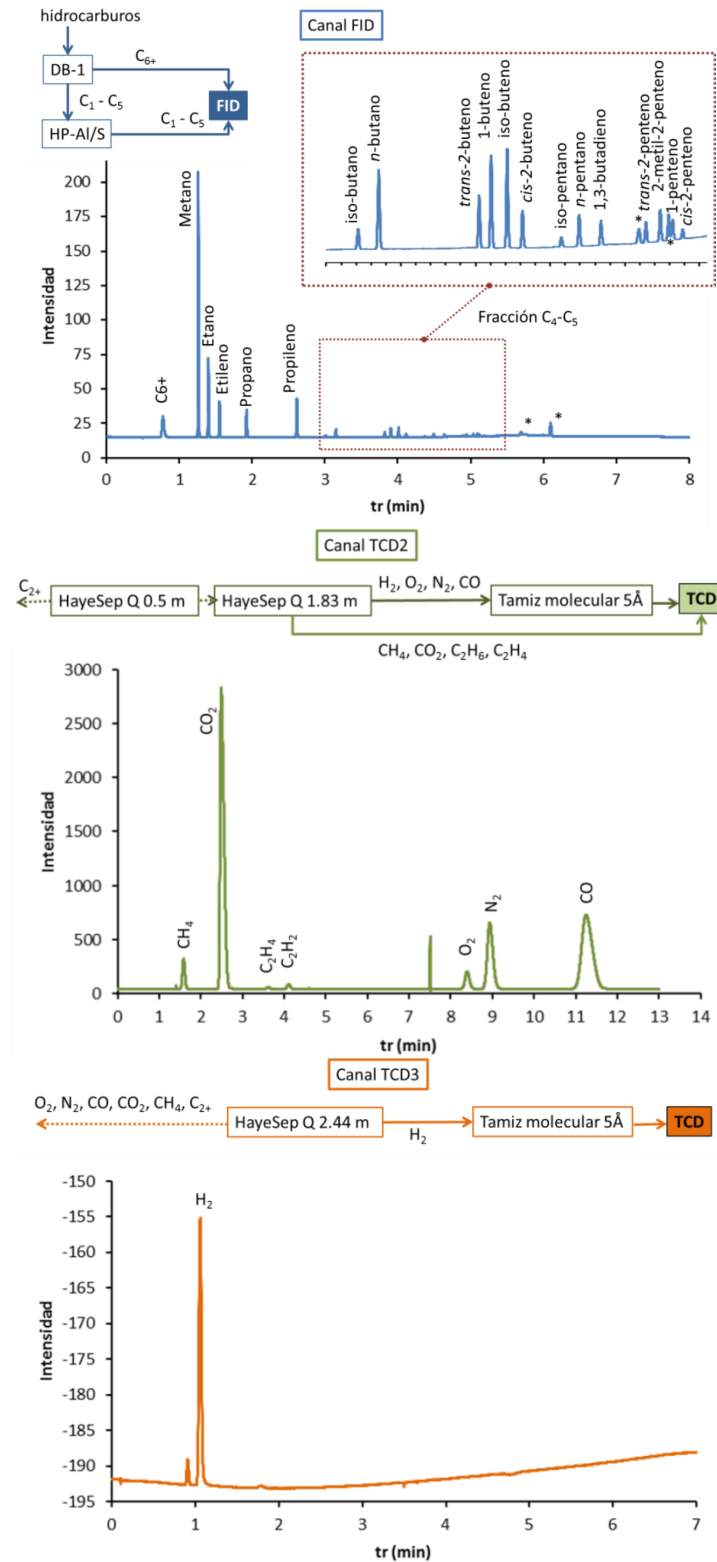


Figura 4.6 Cromatogramas de la fracción gaseosa de la pirólisis de Castaño a 475 °C obtenidos en los tres canales y esquema simplificado del funcionamiento de cada canal. *pico no identificado.

La lignina es el componente estructural que menos CO₂ y CO genera en su degradación termoquímica a baja temperatura. Este polímero descompone en un intervalo de temperatura más amplio, que puede cubrir desde 200 °C hasta 800 °C y a baja temperatura contribuye con

cantidades pequeñas de H₂, CH₄ e hidrocarburos de más átomos de carbono (C₂₊) [Mohan et al., 2006; Yang et al., 2006; Becidan et al., 2007; Neves et al., 2011].

A temperaturas >500-600 °C, la formación de CO es debida a la descomposición de la lignina e implica la disminución de CO₂ y CO con formación de H₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros, como consecuencia de la despolimerización y reorganización de las unidades aromáticas de la lignina. En experimentos de pirólisis de varios tipos de biomasa en un rango de temperatura entre 300 y 1000 °C se observó que la relación H₂/CO aumenta desde 0.002 kg H₂/kg CO hasta 0.06 kg H₂/kg CO cuando la temperatura de pirólisis aumenta desde 350 hasta 1000 °C, manteniéndose prácticamente constante entre 800 y 1000 °C [Neves et al. 2011]. La relación H₂/CO en la fracción gaseosa emitida en la pirolisis de estos cuatro residuos está dentro de este intervalo, encontrándose valores de 0.005 para el platanero y de 0.020 para el álamo.

La proporción de hidrocarburos con más de dos átomos de carbono (C₂₊) parece que va ligada a la generación de CH₄, y es bastante mayor para el álamo, debido a una mayor contribución de la lignina. De hecho parece existir una tendencia lineal entre la concentración de CH₄ y del resto de hidrocarburos, lo que sugiere un mecanismo similar de formación.

El número de muestras estudiadas es pequeño y también las diferencias entre las cuatro especies como para poder establecer relaciones entre la distribución de los componentes estructurales y la composición del gas, además de otros factores que pueden influir, por ejemplo el grado de polimerización de cada componente en las especies arbóreas estudiadas, la estabilidad térmica de la lignina que dependerá de su funcionalidad y peso molecular. También los componentes no estructurales (extraíbles) contribuyen a la fracción gaseosa, ya que en las condiciones de pirolisis su liberación puede estar acompañada de una degradación de grupos funcionales inestables térmicamente.

A pesar de estas limitaciones, el mecanismo comentado sobre los precursores de los gases, CO₂ y CO, está en consonancia con los resultados obtenidos. Al examinar conjuntamente la composición de las cuatro especies y la de los gases de pirólisis, se observa que el álamo contiene una menor proporción de hemicelulosa (19.45% vs. 21-24%), componente generador de CO₂. Esta especie es la que menos CO₂ produce en la pirólisis de baja temperatura (54.9 vs. 61.2-63.1% para el resto de residuos).

En cuanto a la lignina como precursor de hidrocarburos, el álamo presenta la mayor cantidad de metano e hidrocarburos C₂-C₅. Si bien es necesario confirmar la tendencia, parece que en la pirolisis a baja temperatura el álamo tiene una mayor contribución de los gases procedentes de la degradación de la lignina, sugiriendo una menor estabilidad térmica de este componente estructural.

4.4.3 Composición del bioalquitrán por espectroscopía IRTF-ATR

Los espectros IRTF de los aceites (fase orgánica del alquitrán) presentan perfiles cualitativamente muy similares entre sí, independientemente de la especie arbórea de la que se obtuvo, por lo que no manifiestan claras diferencias entre las muestras (Figura 4.8). De la misma manera, no se observan cambios radicales en las intensidades relativas de las bandas

de absorción asociadas a un determinado grupo funcional excepto en la banda a 3400 cm^{-1} . Todos los aceites se caracterizan por la fuerte contribución de la absorción de funciones oxigenadas en diferentes entornos. Así, la banda de absorción intensa y ancha en la región $3700\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a las vibraciones de tensión de grupos O-H en alcoholes y/o fenoles. También aparece la vibración de flexión de O-H de alcoholes o fenoles ($1400\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$) y de tensión del enlace C-O ($1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). La absorción de grupos carbonilo (C=O) a 1706 cm^{-1} solapando con dos bandas resueltas a 1640 y 1665 cm^{-1} se atribuye a este tipo de funcionalidad en sistemas no conjugados y conjugados, respectivamente. Su presencia evidencia la existencia de C=O, que surgen principalmente de la combinación de compuestos derivados de la hemicelulosa.

Además en los espectros IRTF-ATR, se aprecia cierta tendencia alifática por la presencia del grupo de bandas entre 2950 y 2700 cm^{-1} , características de las vibraciones de tensión simétricas y asimétricas de la absorción de grupos metilo y metileno. Estos grupos funcionales están presentes en los compuestos de la degradación térmica de todos los componentes de naturaleza orgánica de la biomasa y la mayor intensidad de altas bandas indica una mayor sustitución alquílica.

Un cierto carácter aromático en estos aceites se deduce de la presencia de la banda a 1606 cm^{-1} , como una banda ancha del solapamiento de enlaces C=C en diferentes entornos químicos o desdoblada en 1606 y 1596 cm^{-1} , como en el caso del aceite del álamo. La presencia de compuestos metoxifenol procedentes de la lignina se pone de manifiesto en la banda característica a 1515 cm^{-1} , la cual pertenece a anillos aromáticos con sustituciones orto y para. Esta banda es típica de la lignina y sus derivados y de alto valor diagnóstico [Díez et al., 2012]. En los espectros de los aceites está acompañada por la vibración de tensión simétrica del grupo metilo en la función $-\text{OCH}_3$ ($2850\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ y $1020\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$, ésta última con contribución de C-OH). La banda típica de C-H en un sistema aromático a $3005\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ es de muy baja intensidad, debido al ensanchamiento de la banda de O-H, al diferente coeficiente de extinción de los diferentes grupos funcionales y a que los sistemas aromáticos están altamente sustituidos.

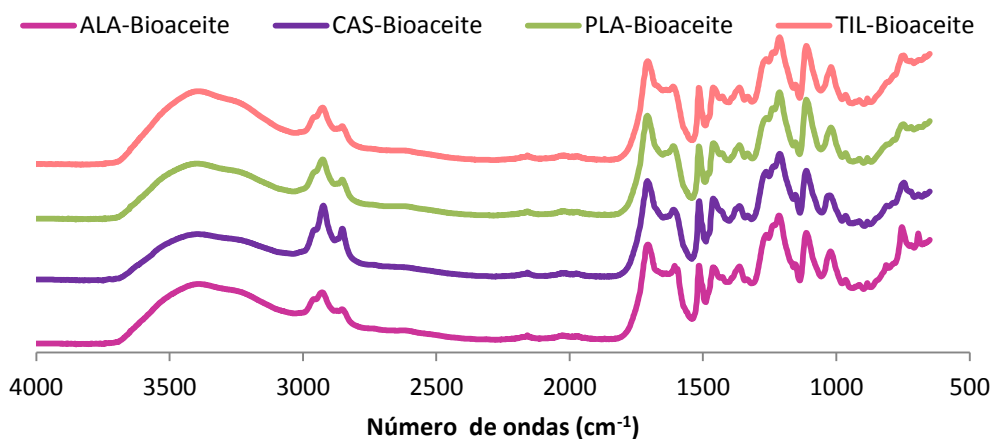


Figura 4.8 Espectros IR-ATR de los bioaceites (fracción orgánica).

Los espectros de la fase acuosa (ácido piroleñoso) muestran dos bandas anchas a 3350 y 1645 cm^{-1} , típicas de la presencia de agua (Figura 4.9). De todas formas tanto en el espectro obtenido con un espectro de fondo en aire como en el espectro diferencia (espectro de la muestra-espectro del agua) se observa claramente que esta fracción del bioalquitrán se caracteriza por compuestos procedentes de la degradación pirolítica de los polisacáridos, celulosa y hemicelulosa. Las bandas atribuidas anteriormente a compuestos derivados de la lignina son de muy escasa intensidad, por lo que este tipo de compuestos sólo estarán en muy baja concentración, debido a una solubilidad parcial baja en medio acuoso. Este hecho se pone claramente de manifiesto al comparar los espectros de las dos fases (Figura 4.10), en las que se señalan los números de ondas característicos de derivados metoxifenoles. Por tanto, esta fracción está dominada por compuestos procedentes de la celulosa y de la hemicelulosa, con funciones oxigenadas del tipo alcohol, carbonilo y carboxílico.

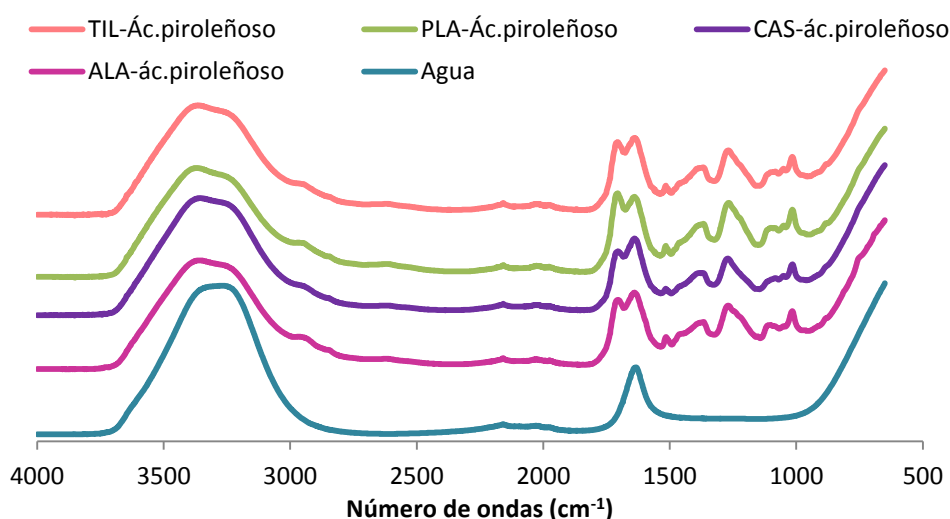


Figura 4.9 Espectros IR-ATR del ácido piroleñoso (fracción acuosa).

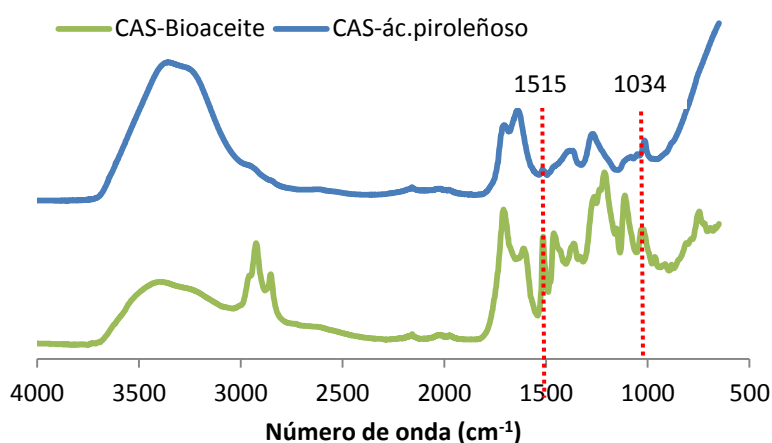


Figura 4.10 Espectros IR-ATR de las dos fases (acuosa y orgánica).

5. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados, se puede concluir que:

1. La composición elemental de los residuos biomásicos es muy similar, con un contenido en carbono del orden del 49%, hidrógeno del 5.5-6% y oxígeno del 40-42%, representando estos elementos más del 95% de su composición elemental.
2. El contenido en cenizas se encuentra entre 1.88-3.47%, más elevado que el de maderas maduras ($\leq 1\%$) y coherente con su origen, ya que están constituidos por ramas jóvenes y corteza y, por tanto, estos residuos no son los más adecuados para la fabricación de pélets para aplicaciones térmicas.
3. Las cenizas están constituidas mayoritariamente por Ca (CaO: 56-73%) junto con otros elementos como K, P, Mg y S. La menor concentración de Ca en las cenizas corresponde al platanero que además es el residuo que tiene mayor concentración de potasio y magnesio.
4. Los residuos de poda más adecuados como recursos biomásicos energéticos serían los de álamo y platanero cuyo poder calorífico es el más alto (≥ 4600 kcal/kg) y su contenido en cenizas es menor.
5. El residuo de madera de álamo contiene la mayor cantidad de extraíbles en acetona y en agua caliente, aproximadamente 17.5%, y por tanto el contenido en componentes estructurales (hemicelulosa, celulosa y lignina) es menor que para el resto (79.8% vs 84%). De los componentes estructurales, la celulosa es el componente mayoritario de la pared celular (41-48%), siendo el tilo la especie más rica en celulosa.
6. En las condiciones de pirólisis ensayadas, la distribución de los productos obtenidos es muy similar para los residuos de las cuatro especies arbóreas. El rendimiento en biocarbón, próximo a un 30%, es superior al obtenido por análisis termogravimétrico (20%), indicando la existencia de reacciones secundarias sólido-gas. El biocarbón del residuo de tilo es el que tiene mayor proporción de impurezas inorgánicas y, por tanto, el menos enriquecido en carbono tras la pirólisis. Estos biocarbones pueden ser utilizados como combustibles o como precursores de materiales adsorbentes dado su contenido relativamente alto en carbono y su contenido moderado en cenizas.
7. El bioalquitrán, producto mayoritario del proceso, constituye un 50% y la proporción relativa de las dos fracciones, ácido piroleñoso y aceite, difiere para el residuo de álamo, siendo la cantidad de aceite ligeramente superior.
8. El biogás, producto minoritario de pirólisis, está constituido por más de un 87% de CO_2 y CO, fruto de la descomposición mayoritaria de hemicelulosa y celulosa, y de la baja contribución de la lignina a la formación de gas. Esta composición da lugar a un gas pobre de poder calorífico en promedio entre 10 y 17 MJ/Nm³.

9. El residuo de álamo es el que presenta una concentración menor de CO₂ junto con una concentración mayor de metano e hidrocarburos ligeros (C₂-C₅), como consecuencia de la proporción menor de hemicelulosa en la pared celular y una lignina más inestable térmicamente. Esta última característica del residuo de álamo está también en consonancia con una producción mayor de aceite y con un carácter fenólico más intenso del aceite.
10. Aunque el número de los residuos estudiados es relativamente escaso, estos resultados ponen de manifiesto la relevancia de la distribución de los componentes estructurales en el balance de materia y en las características de los productos obtenidos en la pirólisis a baja temperatura, ya que la lignina es la que más contribuye a la formación de biocarbón y la holocelulosa es la mayor generadora de gases y aceites, con la hemicelulosa como el componente estructural que más contribuye a la formación de gases primarios.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Antal M.J., Grønli M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 1619–1640.
- AVEBIOM, Asociación Española de Valorización Energética de la Biomasa. (2008) Manual de combustibles de madera. Valladolid, España. Disponible en: www.avebiom.org; www.biomassradecentre2.eu.
- Bahng M.-K., Mukarakate C., Robichaud D.J., Nimlos M.R. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing. A review. *Analytica Chimica Acta*. 651, 117–138
- Bailis R., Rujanavech C., Dwivedi P., Oliveira A., Chang H., Carneiro de Miranda, R. (2013). Innovation in charcoal production: A comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil, *Energy for Sustainable Development* 17, 189-200.
- Balat M., Kirtay E., Balat H. (2009). Main routes for the thermoconversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management* 50 (12), 3147-3157.
- Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli H.F. (2005). Active Carbon. Porosity in Carbons: Characterization and Applications. Edward Arnold, Londres.
- Barroso M., (2010). Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería. Trabajo Fin de Máster. Universidad Politécnica de Madrid.
- Becidan M., Skreiberg Ø., Hustad J.E., (2007). Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78, 207–213.
- BioPlat. Plataforma Tecnológica Española de la Biomasa, (2015) ¿Qué es la biomasa y cómo funciona? Disponible en: <http://blog.climahorro.es/tag/importancia-de-la-biomasa/>
- Branca C., Di Blasi C. (2003) Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528–708 K. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67(2), 207-219.
- Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30(12), 1479-1493.
- Bridgwater, A.V. (2005). *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, vol. 3, CPL Press, Newbury, UK.
- Caballero J.A., Font R., Marcilla A. (1996). Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. *Thermochimica Acta* 276, 57-77.
- CeiaA3. Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, Universidad de Córdoba. (2015). ¿Qué es una biorrefinería?. Disponible en: <http://www.uco.es/docencia/grupos/laboratoriovirtualceia3/index.php/es/2011-11-03-08-38-44/-que-es-una-biorrefineria>
- Demirbas, A. (2002). Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energy Conversion and Management* 43(14), 1801-1809.
- Demis S., Tapali J.G., Papadakis V.G., (2014). An investigation of the effectiveness of the utilization of biomass ashes as pozzolanic materials. *Construction and Building Materials* 68. Elsevier, 291–300.
- Díaz-Díaz M.A. (2015). Carbones activados a partir de residuos biomásicos de poda forestal. Aplicaciones medioambientales. Escuela Politécnica Superior de Ingeniería de Manresa. Universidad Politécnica de Catalunya
- Díez M.A., Álvarez R., Fernández M. (2012). Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals, *Fuel* 96, 306-313.

- Diez M.A. y Borrego, A.G. (2013) Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. *Fuel* 113, 59-68.
- Directiva 2009/28/CE 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. Publicado en: «DOUE» núm. 140, de 5 de junio de 2009, páginas 16 a 62. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2009/140/L00016-00062.pdf>
- Esteban Díez, G. (2013). Modelización del comportamiento térmico de biocombustibles mediante su composición. Estudio preliminar. Trabajo fin de máster. Universidad de Oviedo.
- Fagnäs L. Kuoppala E. Tiilikka K., Oasmaa, (2012). Chemical composition of birch wood slow pyrolysis products, *Energy & Fuels* 26, 1275–1283.
- Ferrera Lorenzo, N. (2014). Tesis doctoral Aprovechamiento integral del residuo de macroalga procedente de la obtención industrial de agar-agar. Aplicación en el campo de la energía y el medio ambiente. Universidad de Oviedo.
- Girón R.P., Gil R.R., Suárez-Ruiz I., Fuente E., Ruiz B. (2015). Adsorbents/catalysts from forest biomass fly ash. Influence of alkaline activating agent. *Microporus and Mesoporus Materials* 209, 45-53.
- Goyal H.B., Saxena R.C., Seal D. (2008). *Handbook of Plant-Based Biofuels*, A. Pandey (ed.), CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, EEUU, p. 29.
- Hanrot F., Sert D., Delinchant J., Pietruck R., Bürgler T. Babich A., Fernández M. Álvarez R., Díez M.A. (2009). CO₂ migration for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials, en 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy, Madrid. Disponible en: http://digital.csic.es/bitstream/10261/18433/1/S05_4.pdf
- Hinojosa M.J., Galvín A.P., Agrela, F., Perianes M. Barbudo A., (2014) Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations. *Fuel* 128, 248-259.
- IDAE (2009). Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. Ministerio de Industria, Energía y Turismo. Guía técnica. Instalaciones de biomasa térmica en edificios. Madrid, España.
- IDAE (2011). Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. Ministerio de Industria, Energía y Turismo. Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020, disponible en: <http://www.idae.es/index.php/id.670/relmenu.303/mod.pags/mem.detalle>
- Jeffries T.W., (1994). Biodegradation of lignin and hemicelluloses. *Biochemistry of microbial degradation*. Ratledge C (ed.), Kluwer, Dordrecht, pp. 233-277.
- Lehmann J., Pereira da Silva J., Steiner, C., Nehls T., Zech W., Glaser B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil* 249(2), 343-357.
- Lestander T.A., (2012). Chemical composition of biomass, en: *Biomass as energy source: resources, systems and applications*. Series: Sustainable Energy Developments, Dahlquist E. (ed.), CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, EEUU, Capítulo 2, pp. 35-56.
- Matías Prieto J., Ayuso Yuste M.C., González Cortés J., Rollano Barroso L., (2009). Aprovechamiento de residuos de poda de árboles de alineación como biocombustible sólido. *Vida Rural* 3, 50-53.
- Milne T., Agblevor F., Davis M., Deutch S., Johnson D. (1997) A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (Eds.), Springer, Netherlands, pp. 409-424.
- Morf P., Hasler P., Nussbaumer T. (2002), Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel* 81(7), 843-853.

- Murugan S., Ramaswamy M.C., Nagarajan G. (2008). A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends. *Fuel* 87(10–11), 2111-2121.
- Nogués F.S., García-Galindo, D., Rezeau, A. (2010). *Energía de la biomasa, volumen I (Serie Energías renovables)*. Pressas Universitarias de Zaragoza. España. 557 p.
- Park D.K., Kim S.D., Lee S.H, Lee J.G. (2010). Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor. *Bioresource Technology* 101(15), 6151-6156.
- Paris J.M. Roessler J.G., Ferraro C.C., DeFord H.D., Townsend G.T. (2016). A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. *Journal of Cleaner Production* 121. Elsevier, 1-18.
- Prinsen P., (2010) *Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas*. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiológicos de Sevilla (IRNAS), Trabajo Fin de Máster. Universidad de Sevilla.
- Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R, y Tschaplinski T. (2006). The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*. 311: 484-489.
- Rincón J.M., Silva E.E. (2014). *Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad*. La Red Iberoamericana de Aprovechamiento de Residuos Orgánicos en Producción de Energía. Capítulo 5, Colombia, pp. 165-215.
- Ruiz B., Parra J.B., Álvarez T., Fuertes A.B., Pajares J.A., Pis J.J. (1993). Active carbons from semianthracites. *Applied Catalysis A: General* 98 (A), 115-123
- Scheller H.V. y Ulvskov P. (2010). Hemicelluloses. *Annual Review Plant Biology* 61, 263-289.
- Shebani A.N., van Reenen A.J., Meincken M., (2008). The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochim. Acta* 471, 43– 50.
- Senelwa K., Sims R.E.H., (1999). Fuel characteristics of short rotation forest biomass. *Biomass & Bioenergy* 17, 127-140.
- Shen D. Xiao R., Gu S. Luo K., (2011). The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: a review, *RSC Advances* 1, 1641.
- Trasobares J. (2011). *Torrefacción de biomasa: Diseño y propuesta económica de un reactor experimental*. Universidad de Zaragoza. España.
- van der Drift, A., Boerrigter H. (2006) *Synthesis gas from biomass for fuels and chemicals*. IEA bioenergy Sweden. Disponible en: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/c06001.pdf>
- van Krevelen D.W. (1993). *Coal, Typology-Physics-Chemistry-Constitution*, 3rd ed; Elsevier: Amsterdam.
- White J.E., Catallo W.J., Legendre B.L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J. Anal. and Appl. Pyrolysis* 91(1), 1-33.
- Wise L.E., Murphy M., D'Adieco A.A., (1946). A chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal* (122:2) 35-43.
- Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D.H., Liang D.T., (2006) In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy Fuels* 20, 388–393.

Apéndice A

Normas nacionales e internacionales aplicadas a la caracterización de biomasa

Las Normas aplicadas a la caracterización de biomasa y utilizadas para las muestras estudiadas describen los procedimientos analíticos y se corresponden con:

- Normas UNE (UNE acrónimo de Una Norma Española). Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). España.
- Normas ISO (acrónimo en inglés de la Organización Internacional de Normalización).
- Normas TAPPI (acrónimo de Technical Association of the Pulp and Paper Industry). Miembro de ANSI (American National Standards Institute). EEUU.
- Normas ASTM (acrónimo de American Society for Testing Materials). EEUU.

UNE 32002	Combustibles minerales sólidos. Determinación de la humedad en la muestra para análisis. <i>Esta norma es una versión modificada de la Norma Internacional ISO 579:1999.</i>
UNE 32004	Combustibles minerales sólidos. Determinación de cenizas. Equivalente a ISO 1171, 2010.
UNE-EN ISO 18123:2015	Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido en materia volátil. Equivalente a ISO 18123:2015.
UNE 164001:2005	Biocombustibles sólidos. Método para la determinación del poder calorífico. (Ver también, Norma UNE 164001:2005 EX ERRATUM:2008).
UNE-EN-ISO14453:2014	Pastas. Determinación de materia soluble en acetona. Equivalente a ISO 14453:2014.
UNE 57-013-82	Pastas. Determinación de los extractos solubles en agua.
TAPPI T 204 om-88	Solvent extractives of wood and pulp.

TAPPI T 207 om-93	Water solubility of wood and pulp.
TAPPI T 212 om-02	One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp.
TAPPI T 222 om-83	Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02).
TAPPI T 222 om-02	Acid-insoluble lignin in wood and pulp.
ASTM D 1104-56	Method of test for holocellulose in wood, 1978.

El dispositivo utilizado en el proceso de pirólisis está normalizado para llevar a cabo una caracterización de carbones y de los productos de pirólisis y se describe en la siguiente norma ISO.

ISO 502	Coal - Determination of caking power - Gray-King coke test
---------	------------------------------------------------------------

UNE-EN-ISO 17225-1:2014. Biocombustibles sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 1: Requisitos generales. ISO 17225-1:2014.

Apéndice B

Siglas y acrónimos

- INCAR: Instituto Nacional del Carbón
- CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- Cz: cenizas
- MV: materia volátil
- Bs: base seca
- UNE: Una Norma Española
- ISO: Organización Internacional de Normalización
- TAPPI: Technical Association of the Pulp and Paper Industry
- ANSI: American National Standards Institute
- ASTM: American Society for Testing Materials
- FRX: Fluorescencia de Rayos X
- PCS: Poder Calorífico Superior
- PCI: Poder Calorífico Inferior
- CF: carbono fijo
- EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético
- IR: Infrarrojo
- TCD: Detector de conductividad térmica
- WDXRF: Fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda
- p.eb.: punto de ebullición
- TA: Análisis térmico
- TG: Termogravimetría
- DTG: Análisis térmico diferencial
- Tmax: Temperatura máxima
- DTG max: Velocidad de máxima evolución de volátiles
- Tini: Temperatura inicial
- Tfin: Temperatura final
- CY: Rendimiento en producto sólido
- CG: Cromatografía de gases
- TCD: Detector de conductividad térmica
- FID: Detector de ionización de llama
- HP-PLOT Al₂O₃/S: Columna de alúmina tubular abierta de capa porosa
- DB-1: Dimetilpolisiloxano
- ID: Diámetro interno
- OD: Diámetro externo
- in: pulgadas
- psi: pounds-force per square inch (libra por pulgada cuadrada)
- ALA: álamo
- CAS: castaño
- PLA: platanero
- TIL: tilo
- tr: tiempo de retención
- AENOR: Asociación Española de Normalización y Certificación

Apéndice C

Índice de tablas

- Tabla 1.1 Principales parámetros de operación del proceso de pirólisis
- Tabla 3.1 Características de las columnas y función que desempeñan en el análisis cromatográfico CG-TCD-FID
- Tabla 3.2 Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis CG-TCD-FID
- Tabla 4.1 Composición química de los residuos biomásicos
- Tabla 4.2 Composición de las cenizas de los residuos biomásicos por FRX
- Tabla 4.3 Distribución de los componentes estructurales y no estructurales de los residuos biomásicos
- Tabla 4.4 Parámetros termogravimétricos
- Tabla 4.5 Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos a 475 °C
- Tabla 4.6 Composición química de los biocarbones obtenidos en la pirólisis
- Tabla 4.7 Composición del gas de pirólisis

Apéndice D

Índice de Figuras

- Figura 1.1 Composición de los materiales lignocelulósicos
- Figura 1.2 Estructura primaria de la celulosa
- Figura 1.3 Alcoholes p-hidroxicinámicos
- Figura 1.4 Producción de biomasa mediante el proceso de fotosíntesis
- Figura 1.5 Procesos de conversión de residuos biomásicos
- Figura 1.6 Fracciones generadas durante la pirólisis de la biomasa
- Figura 1.7 Distribución de productos en diferentes tipos de pirólisis
- Figura 3.1 Caracterización química convencional de los residuos lignocelulósicos
- Figura 3.2 Esquema de la separación de componentes estructurales y no estructurales de los residuos lignocelulósicos
- Figura 3.3 Esquema del dispositivo de pirólisis y de recogida de aceite y gas
- Figura 3.4 Cristal de diamante de un rebote y un ángulo incidente de 45°
- Figura 4.1 Especies arbóreas seleccionadas
- Figura 4.2. Comparación del poder calorífico superior (PCS) de los residuos biomásicos, experimental y estimado a partir de la composición elemental
- Figura 4.3 Distribución de los componentes estructurales y no estructurales de los residuos biomásicos
- Figura 4.4 Curvas TG y DTG de los residuos de las cuatro especies arbóreas
- Figura 4.5 Diagrama de Van Krevelen
- Figura 4.6 Cromatogramas de la fracción gaseosa de la pirólisis de Castaño a 475°C obtenidos en los tres canales y esquema simplificado del funcionamiento de cada canal.
- Figura 4.7 Variación de la concentración de metano y del resto de hidrocarburos ($\text{C}_2\text{-C}_5$).
- Figura 4.8 Espectros IR-ATR de los bioaceites (fracción orgánica)
- Figura 4.9 Espectros IR-ATR del ácido piroleñoso (fracción acuosa)
- Figura 4.10 Espectros IR-ATR de las dos fases (acuosa y orgánica)