



Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali.

Università Politecnica delle Marche

Dottorato in “Scienze Agrarie” curriculum in

GESTIONE E VALORIZZAZIONE DEI SISTEMI COLLINARI E MONTANI

X Ciclo - Nuova Serie

Utilización energética de la biomasa ligno-celulósica obtenida del *Dichrostachys cinerea* mediante procesos de termodescomposición

Utilizzo energetico della biomassa ligno-cellulosica ottenuta da *Dichrostachys cinerea* in processi di termodecomposizione

Autor: M.Sc. Reinier Abreu Naranjo

Tutor (s): Dr.C. Osvaldo Romero Romero

Prof. Ester Foppa Pedretti

Año académico 2011-2012

Cuando me detengo a pensar en estos últimos tres años, me doy cuenta que es una etapa de mi vida que dejará por siempre una huella profunda en mi. Nuevos lugares conocidos, sueños y metas realizadas, son muchas las cosas que invaden mi mente por la cuales estoy agradecido y pudiera dedicar este trabajo, sobre todo, a mi madre y familia.

Sin embargo, hay una persona de la cual hoy no puedo contar con su compañía, la persona que más orgullosa se hubiera sentido en este momento y que me aportó mucho a lo largo de su vida.

Por ello, y muchas cosas más que siento y no encuentro forma humana de poder escribirlas, dedico lo que significa para mí este trabajo:

A la memoria de mi PADRE, Rafael E. Abreu Vázquez que en paz descansa.

Resumen

El presente trabajo se estudia la posible utilización de la biomasa forestal obtenida del *Dichrostachys cinerea*, una especie considerada actualmente invasora en la isla de Cuba por su difusión. Con el objetivo de poder aportar mayor conocimiento para su uso como fuente de energía renovable, orientándose sobre todo a los procesos de termodescomposición.

Como punto de partida de la investigación se realizó la caracterización química-física del material para establecer criterios de idoneidad de la biomasa para los procesos de termodescomposición. Además, se analizó la devolatilización del material mediante análisis termogravimétrico y la determinación de los principales parámetros: temperaturas y velocidades de conversión.

A partir de los datos obtenidos en los experimentos de termogravimetría a diferentes velocidades de calefacción en condiciones dinámicas bajo atmósfera de oxígeno e inerte (nitrógeno). Se llevó a cabo un estudio cinético simultáneo para los procesos de pirólisis y combustión, basado en un mecanismo de tres y cuatro reacciones en paralelo respectivamente. El modelo cinético propuesto logra predecir las curvas de descomposición para ambos procesos con error de desviación menor del 5%.

Se realizaron varios experimentos de torrefacción en un reactor semicontinuo basado en un diseño factorial 2^2 . Las variables independiente a estudiar fueron la temperatura y tiempo de torrefacción y como respuesta se midió el por ciento de sólido obtenido. Los resultados mostraron que la temperatura tiene un efecto 4 veces mayor que el tiempo. El torrefacto obtenido presentó mejores características como combustibles que la biomasa original.

Con los datos disponibles se realizó la simulación de una planta hipotética para generar electricidad para una potencia de 19 MW, mediante el uso del *D. cinera* y el material torrefacto como combustible. Se determinó que el material tratado térmicamente presenta mayores ventajas energéticas y ambientales con respecto al material sin modificar.

Summary

This research work studied the possible use of forest biomass obtained from *Dichrostachys cinerea*, species considered at present as invasive in the island of Cuba given their wide dissemination. In order to contribute a major knowledge to use as source of renewable energy focused mainly at thermal decomposition processes.

The chemical-physical characterization of the material was performed to establish suitability criteria for thermal decomposition processes. It was also analyzed the devolatilization by thermogravimetric analysis and determination of main parameters: temperature and conversion rates. The data obtained from thermogravimetric experiments at different heat rates in dynamic conditions under oxidant and inert atmosphere, was conducted a simultaneous kinetic study of the pyrolysis and combustion processes. Based on a mechanism of three and four parallel reactions respectively. The kinetic model proposed achieves a good correlation between the experimental and calculated curves for both processes, with an error of less than 5%.

Several experiments were performed in a torrefaction reactor based on a semi-factorial design 2^2 . The independent variables studied were temperature and torrefaction time. As response variable the percent of solid obtained was analyzed. The results showed that temperature has an effect four times greater than time. The torrefied material has better quality for used as fuels than the biomass without heat pretreatment. With the available data was conducted simulation of a hypothetical plant to generate electricity which would generate electricity for a power of 19 MW, through the use of *D. cinerea* and torrefaction material as fuel. It was found that the pretreated material has higher energy and environmental advantages than the unmodified material.

Índice

Introducción	5
Capítulo 1	9
1. Revisión bibliográfica	9
1.1. Biomasa	9
1.1.1. <i>Propiedades de la biomasa vegetal.</i>	12
<i>Estructura química y los componentes principales de la biomasa.</i>	12
1.1.2. <i>Composición química de la biomasa. Análisis elemental e inmediato.</i>	14
1.2. Análisis térmico y cinético	17
1.2.1. <i>Análisis termogravimétrico.</i>	18
1.2.2. <i>Análisis y modelación cinética</i>	22
1.3. Torrefacción como tecnología de pre-tratamiento de la biomasa	24
1.3.1. <i>Proceso de torrefacción</i>	25
1.3.2. <i>Mecanismos de descomposición de la torrefacción</i>	25
1.3.3. <i>Propiedades de la biomasa torrefacta</i>	27
1.4. Uso de simuladores	31
<i>Simulación global u orientada a ecuaciones</i>	32
1.4.1. <i>Metodología para la simulación de un proceso químico.</i>	33
Conclusiones parciales	35
Capítulo 2	36
2. Materiales y métodos	36
2.1. Introducción	36
2.2. Metodología para la caracterización química-física del <i>D. cinérea</i>.	36
2.3. Determinación de las características termogravimétricas de la pirólisis del <i>D. cinerea</i>.	38
2.4. Modelo cinético para la pirólisis y la combustión del <i>D. cinerea</i> por análisis termogravimétricos.	41
2.4.1. <i>Modelo cinético para la pirolisis y combustión</i>	41
2.4.2. <i>Modelación y determinación de los parámetros cinéticos.</i>	45
2.5. Experimentos de torrefacción en un reactor semi-continuo escala de laboratorio	46

2.5.1	<i>Descripción del experimento.</i>	46
2.5.2	<i>Descripción de equipamiento.</i>	47
2.5.3	<i>Descripción de un experimento.</i>	49
2.6.	Aspectos relacionados con la simulación del proceso de torrefacción mediante ASPEN PLUS.	49
2.6.1.	<i>Consideraciones de la simulación en ASPEN.</i>	49
2.6.2.	<i>Descripción de la simulación del modelo de ASPEN.</i>	50
2.6.3.	<i>Diagrama del sistema tecnológico considerado en la simulación de ASPEN.</i>	51
Capítulo 3		54
3.	Resultados y discusión.	54
3.1.	Caracterización elemental e inmediata del <i>D. cinerea</i>.	54
3.2.	Análisis de la caracterización termogravimétrica de la devolatilización de <i>D. cinerea</i>.	57
3.3.	Estudio cinético y modelación de los procesos de pirólisis y combustión mediante análisis termogravimétrico.	59
3.3.1.	<i>Experimentos termogravimétricos en atmósfera inerte y oxidante a diferentes velocidades de calentamiento.</i>	59
3.3.2.	<i>Modelo y determinación de los parámetros cinéticos para los procesos de pirólisis y combustión.</i>	60
3.3.3.	<i>Modelación simultanea de los procesos de pirólisis y combustión.</i>	62
3.4.	Estudio de torrefacción del <i>D. cinerea</i> en un reactor de lecho fijo.	66
3.4.1.	<i>Caracterización del material torrefacto obtenidos en los experimentos.</i>	69
3.4.2.	<i>Caracterización termogravimétrica del material torrefacto.</i>	73
3.5.	Análisis y simulación de un sistema de torrefacción.	76
3.5.1.	<i>Balance de materiales y energía del proceso de torrefacción. Caso de estudio de una instalación de generación de electricidad mediante el uso del <i>D. cinerea</i> y material torrefacto como combustible.</i>	77
3.5.2.	<i>Beneficios ambientales que podrían considerarse en el empleo del proceso de torrefacción como tratamiento del <i>D. cinerea</i> y su posterior empleo como combustible en una instalación de 19 MWe.</i>	81
	_Toc312147815	
Conclusiones		84
Bibliografía		85

Anexos.....	94
--------------------	-----------

Introducción

Es bien conocido el auge surgido en el campo de la investigación en las últimas décadas para desarrollar tecnologías que permitan un mejor aprovechamiento de las fuentes renovables de energía y que se produzca en un futuro la transición del sistema energético actual, mayormente sustentado sobre la base de los combustibles fósiles, a fuentes renovables de energía.

La motivación para el desarrollo y utilización de combustibles alternativos, tiene su base principalmente en dos razones, el carácter no renovable de los combustibles fósiles y la preocupación por el cambio climático. Los principales portadores de energías renovables son: Solar, eólica, la geotérmica, la hidráulica y la biomasa.

En particular el interés en la energía de la biomasa, o llamada bioenergía, ha aumentado por ser una fuente que se puede generar a nivel local (ej: residuos urbanos, de la agricultura y/o cultivos energéticos), su amplia disponibilidad la tercera entre los recursos de energía primaria, después del carbón y el petróleo, además de ser potencialmente neutral en relación con las emisiones de CO₂ [1]. Además, por sus características los cultivos energéticos se perfilan como los de mayor aplicación e interés, una de sus ventajas es la homogeneidad cuando se usa como materia prima, lo que facilita la operación del proceso tecnológico y la calidad del producto final [2, 3].

Por otra parte, el *Dichrostachys cinerea* especie de arbusto que su por difusión en la isla de Cuba actualmente representa un problema, pudiera utilizarse con fines energéticos o como cultivo energético en áreas que no tienen un uso social desigando. El *D. cinerea* es un árbol pequeño o arbusto leñoso con espinas que pueden alcanzar hasta 8 cm de largo. Es de rápido crecimiento y su altura promedio es de 2.5 a 6 metros de altura en forma de matorrales espesos e impenetrables. En las fotos que se muestran a continuación en la figura 1, se pueden apreciar la planta y sus frutos.



Figura 1 Imágenes típicas de un campo de *D. cinerea*.

La tabla 1 muestra su clasificación científica.

Tabla 1 Clasificación científica del *Dichrostachys cinerea*

Reino	Plantae
División	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida
Subclase	Rosidae
Orden	Fabales
Familia	Fabaceae
Subfamilia	Mimosoideae

Su proliferación puede ser mediante la germinación de sus semillas o por retoños de sus raíces. Crece desde 0 a 1500 m de altitud sobre el nivel del mar (en Cuba sobrepasa los 800 msnm). Tiene un amplio rango en cuanto a precipitaciones, que pueden ser desde menores que 800 mm hasta mayores que 2000 mm. Sin embargo no tolera terrenos inundados. Los suelos pueden ser desde ligeros arenosos hasta arcillosos pesados, desde ácidos hasta calizos y

ultrabásicos. El árbol resiste férreas sequías, subsiste al corte y a la quema, y posee una gran capacidad para retoñar cuando no se elimina completamente.

Las flores del *D. cinerea* se caracterizan por ser bicolor en los picos de forma cilíndrica que se asemejan a las linternas chinas y un tamaño de aproximadamente 6.8 cm de largo (figura 2).



Figura 2 Imágenes de las una flores y espinas del *D. cinerea*.

D. cinerea es principalmente originario de África y del sudeste de Asia. Su introducción en Cuba ocurrió a mediados del siglo XIX, no se sabe exactamente cómo. Existen dos hipótesis, que fue introducida como planta ornamental o por la diseminación de sus semillas en ganado importado. Es un arbusto o árbol pequeño que alcanza por lo común alturas máximas de 4 a 5 m.

En Cuba y otras islas antillanas es considerada una plaga, especie indeseable e invasora. Una evaluación de riesgo desarrollada por *Pacific Island Ecosystems at Risk (PIER)* le dan una clasificación de “alto riesgo” (ver anexo 1), lo que indica que es una especie potencial para convertirse en una planta invasora [4].

En los últimos 150 años se ha convertido en la planta que más ha proliferado en Cuba y se estima que existen de 1.14 millones hectáreas cubiertas por este arbusto, afectando al 56% de las áreas ganaderas. Muchos lugares naturales y seminaturales han sido invadidos por el marabú y han perdido sus formaciones vegetales nativas [5]. La provincia de Sancti Spiritus

no está exenta del fenómeno de propagación de la especie invasora. Cálculos aproximados realizados con los datos del reporte del 2010 de la Oficina Nacional de Estadísticas de Cuba muestran que al menos el 16.6% de sus 6 765 km² de su superficie se encuentran cubiertas por *D. cinerea*.

A pesar de su enorme impacto ambiental negativo en Cuba, el marabú resulta útil en algunos aspectos. Protege grandes áreas de suelos desprovistos de vegetación natural contra la erosión, sobre todo en las franjas hidrorreguladoras de las cuencas fluviales. Por su impenetrabilidad, resulta positiva como refugio para especies nativas de la fauna afectadas por especies depredadoras introducidas o de la caza furtiva. Su madera es muy dura, duradera, inmune al ataque de hongos e insectos, de alta densidad. También son reportados las propiedades medicinales de su corteza y frutos como antiséptico y que toda la planta es rica en taninos por lo que debe ser buen astringente [6]. El *D. cinerea* en Cuba, por su extensión, puede ser fuente de biomasa para combustible sólido con un rendimiento de 37 tn ha⁻¹, solo en la provincia de Sancti Spiritus existe un potencial estimado en 4.14 millones de toneladas de biomasa disponible que podría ser usada energéticamente.

Por lo cual el estudio de doctorado se propone evaluar la posibilidad de utilización energética de la biomasa forestal obtenida del *Dichrostachys cinerea* orientándose sobre todo a los procesos de termodescomposición.

Capítulo 1

1. Revisión bibliográfica

En este capítulo se incluye una breve descripción de las características y del potencial de la biomasa para su uso energético. También se aborda el estudio termogravimétrico como herramienta para el análisis y modelación cinética. Así como, una visión general de los principales procesos de termodescomposición y conversión de biomasa, con énfasis en las ventajas del proceso de torrefacción como tratamiento para obtener un material combustible de calidad superior. Por último se presentan aspectos generales de la simulación de procesos modular secuencial.

1.1. Biomasa

La biomasa en términos generales puede ser definida como un conjunto de materia orgánica renovable que ha tenido su origen inmediato como consecuencia de un proceso biológico. En el contexto del uso energético de la biomasa con frecuencia se refiere a materiales de origen vegetal, sin embargo puede igualmente aplicarse a materiales de origen animal como vegetal [7].

Se pueden considerar tres grandes grupos de biomasa respecto a la fuente:

1. Biomasa natural: Proviene de los ecosistemas naturales. Su aprovechamiento energético masivo podría originar una rápida degradación de los ecosistemas naturales.
2. Biomasa residual: Proviene de actividades agrícolas, ganaderas y forestales, subproductos agroalimentarios y madereros, así como los residuos sólidos urbanos y biodegradables.

3. Cultivos energéticos: Se obtienen con el objetivo de su aprovechamiento energético y se caracterizan por una gran producción de materia por unidad de tiempo y con mínima atención al cultivo.

En lo que refiere a la biomasa vegetal, es producida por las plantas a través del proceso de fotosíntesis donde se combina el CO₂, agua y la luz solar para formar carbohidratos que integran su estructura. Generalmente, alrededor del 1% de la energía solar es almacenada como energía química en los enlaces moleculares. Cuando los enlaces entre las moléculas adyacentes de carbono, hidrógeno y oxígeno se rompen por procesos bioquímicos o termoquímicos se produce la liberación de la energía almacenada la cual puede ser aprovechada [1]. Mediante la oxidación del carbono se produce agua y CO₂ que vuelve a estar disponible para formar nuevas biomásas, lo que resulta un proceso cíclico. De ahí que es considerado un balance neutro en la producción de CO₂ lo cual constituye unas de las ventajas ambientales del uso de la biomasa como fuente de energía renovable, siempre que se haga de forma sostenible [1].

Diversas son las fuentes de biomasa de las cuales se pueden disponer, como desechos de maderas (por ejemplo: aclareo forestal, residuos de carpintería), residuos de la industria de papel o de la agricultura y los llamados cultivos energéticos los cuales tienen como característica una relativa alta eficiencia de fotosíntesis. Por sus cualidades los cultivos energéticos se perfilan como los de mayor aplicación e interés. Unas de sus ventajas es la homogeneidad cuando se usa como materia prima, lo que facilita la operación del proceso tecnológico y la calidad del producto final [2, 3]. La tabla 1.1 muestra un resumen de las principales especies estudiadas.

Tabla 1.1 Las biomásas más referidas en la literatura en estudios energéticos.

Especie de madera

Alnus spp.

Fagus sylvatica

Onopordum nervosum

Robinia pseudoacacia

Eucalyptus spp.

Silver maple

Quercus coccifera, Quercus ilex

Pinus pinea, Pinus halepensis, Pinus brutia,

Pinus pinaster

Populus spp.

Spruce Picea glauca

Salix spp.

Especies herbáceas

Arundo donax

Agropyrum elongata

Miscanthus spp.

Pennisetum purpureum

Cynara cardunculus

Hordeum vulgare

Panicum virgatum L.

Triticosecale

Triticum aestivum

Saccharum spp.

Beta vulgaris

Sorghum bicolor

Otros residuos de la agricultura

Almond shells

Residuos de maíz

Residuos de la uva

Cáscara de nuez

Cáscara y semillas de oliva

Cáscara de arroz

Fuente: [8].

1.1.1. Propiedades de la biomasa vegetal.

Las propiedades de la biomasa de mayor interés como fuente de energía o en su posterior procesamiento, se refieren a:

- Composición y relación celulosa, hemicelulosa y lignina
- Composición elemental, CHNOS
- Proporción de carbón fijo, material volátil.
- Cenizas y componentes alcalinos
- Valor calórico
- Humedad

Estructura química y los componentes principales de la biomasa.

La estructura química y los principales componentes orgánicos de la biomasa son de gran importancia en el desarrollo de procesos de producción de combustibles y productos químicos derivados. Los principales componentes de la biomasa¹ pueden ser clasificados como la hemicelulosa, celulosa y lignina. En la tabla 1.2 se pueden apreciar los valores de estos componentes estructurales para algunos ejemplos de biomásas utilizadas con fines energéticos.

La celulosa es un polisacárido que tiene fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n$ y un peso molecular promedio en el rango de 300–500 y es la biomolécula orgánica más abundante. La celulosa es un polisacárido estructural en las plantas ya que forma parte de los tejidos de sostén. La pared de una célula vegetal joven contiene aproximadamente un 40% de celulosa; la madera un 50%, mientras que el ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje mayor al 90% [9].

La hemicelulosa son polisacáridos complejos con fórmula general $(C_5H_8O_4)_n$ que forma parte de las paredes de las diferentes células de los tejidos del vegetal, recubriendo la superficie de

¹ En lo adelante el término biomasa hará referencia a la biomasa de origen vegetal.

las fibras de celulosa y consisten en estructuras ramificadas. A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa es soluble en soluciones alcalinas. Su composición puede variar considerablemente entre las especies de biomasa leñosa y herbácea. Su componente más representativo es el *xilan* el cual puede llegar a hacer un 10% y 30% del peso seco en las especies de maderas duras y blandas respectivamente [9].

Tabla 1.2 Composiciones de los principales componentes estructural de algunas biomásas combustibles (% Base seca).

Biomasa	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
Residuos de trigo	39.4	28.8	18.6
Cascara de oliva	23.6	24.0	48.4
Haya (<i>hardwood</i>)	31.2	45.3	21.9
Abeto (<i>softwood</i>)	20.7	49.8	27.0
Pasto (<i>Switchgrass</i>)	33.7	36.3	17.3
Residuos de girasol	34.6	48.4	17.0
Residuos de maíz	31.0	50.5	15.0

Fuente: [10]

La lignina se caracteriza por ser un complejo aromático (no carbohidrato) que presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina. La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Este componente de la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo, proporciona rigidez a la pared celular y los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular. La lignina acoplada a las fibras de celulosas da lugar un complejo lignocelulósico del cual la lignina puede ser aislada por tratamiento con ácido sulfúrico por ser insoluble en soluciones ácidas.

El contenido de lignina en base seca en las maderas leñosas suele estar presente en un 20% al 40% del peso, mientras que en las biomásas herbáceas es de un 10% a 40% [9]

La deposición de cenizas y la corrosión está directamente relacionada con la composición de la biomasa. En general, los materiales herbáceos presentan potencialmente mayores tasas de deposición de las cenizas, mientras que en los desechos de maderas y maderas son relativamente menores.

1.1.2. Composición química de la biomasa. Análisis elemental e inmediato.

Análisis carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno azufre y cloro: el análisis elemental es uno de los factores más importante cuando se estudian las propiedades de la biomasa como combustible. Las composición de C, H, O reflejan el potencial de la biomasa como combustible. Altos contenidos carbono benefician el uso del material con fines energético. El diagrama de Van Krevelen grafica la relación entre H/C versus O/C es comúnmente usado para clasificar y comparar la biomasa con otros combustibles base carbono [11]. Además, si se conoce la composición elemental y se necesita tener un estimado del valor calórico del material, la bibliografía reporta más de 20 modelos de correlación que lo permiten [12]. Channiwala & Parikh (2002) proponen una correlación unificada para estimar el valor calórico superior a partir del análisis elemental. Por otra parte, el conocimiento de los porcentajes de N, S y Cl ayudan a evaluar el impacto ambiental de la biomasa. La tabla 1.3 muestra un resumen de los valores típicos de algunas biomásas.

Tabla 1.3 Análisis elemental de algunas biomásas reportadas en la literatura (% Base seca).

Biomasa combustibles	O					Referencia
	C	H	N	S	(dif. ²)	
Aserrín	46.9	5.2	0.1	0.04	37.8	[13]
Residuos de maíz	47.4	5.0	0.8	0.31	38.1	[14]
Álamo	49.0	6.4	0.4	0.01	44.2	[15]
Cáscara de arroz	40.4	5.0	0.45	0.02	33.6	[16]
Bagazo de caña	49.6	5.7	0.21	0,03	41.1	[17]
Pasto (<i>Switchgrass</i>)	46.7	5.9	0.8	0.19	37.4	[18]

² Calculado por diferencia.

Análisis material volátil, carbón fijo, húmeda y cenizas: el análisis inmediato o aproximado brinda una serie de parámetros que permiten estudiar el fenómeno de la combustión de la biomasa.

El contenido de sustancias volátiles o materia volátil de un combustible sólido, es la parte liberada en forma de gas (incluye la humedad) cuando es calentada (a 950 °C durante 7 min) en atmósfera inerte, mientras que el contenido de carbono fijo es la masa que permanece después de la liberación de los compuestos volátiles, con exclusión de las cenizas y el contenido de humedad.

Una alta cantidad de materia volátil en el material ofrece muchas ventajas como materia prima para los procesos de termodescomposición. Los valores varían de acuerdo a la especie e inclusive dentro de una misma especie. La tabla 1.4 resume los datos de material volátil, carbón fijo y cenizas para algunas formas de biomasa.

Un alto por ciento de carbón fijo y materia volátil incrementan el valor calor calórico del combustible [19]. De igual manera que existen modelos que permiten el cálculo del poder calórico superior a partir del análisis elemental, la literatura reporta modelos que brinda la posibilidad del cálculo en función del análisis inmediato [10, 20]. Incluso se puede estimar la composición elemental a través de los datos del análisis aproximado [21].

Tabla 1.4 Análisis aproximado de algunas biomásas reportadas en la literatura (% Base seca).

Biomásas	Material Volátil	Carbón fijo	Cenizas	Referencia
Haya	82.5	17.0	0.5	[22]
Cortesa de Haya	65.0	29.3	5.7	[22]
Cáscara de arroz	66.9	13.7	19.4	[16]
Residuos de trigo	66.3	21.4	13.7	[22]
Pasto (<i>Switchgrass</i>)	81.0	15.3	3.7	[23]
Residuos de maíz	78.7	17.6	3.7	[10]
Residuos de girasol	76.2	19.8	4.0	[22]

Por otra parte, el contenido de húmeda puede ayudar a determinar el proceso que será empleado para el tratamiento de la biomasa. Materiales con alto contenido de húmeda, superior al 40% se aconsejan emplear métodos biológicos como la fermentación o digestión anaeróbica y en los de menor presencia de húmeda los termoquímicos, ejemplo la pirólisis, gasificación o combustión [24].

Es decir, procesamiento acuoso se utiliza cuando el contenido de humedad del material es tal, que la energía necesaria para el secado sería extraordinariamente grande en comparación con el contenido energético del producto formado.

Sin embargo, es válido aclarar que no es suficiente el criterio de humedad para determinar la selección del proceso de conversión, especialmente cuando el material pueda tener valores intermedios de humedad. Otros factores a considerar es el contenido de cenizas y componentes alcalinos que afectan negativamente los procesos de conversión térmica y la relación de celulosa – lignina que influye en los procesos bioquímicos de fermentación [1].

Análisis de las cenizas: la composición de las cenizas de biomasa es fuertemente dependiente de la especie y la parte de la planta, así como de los nutrientes disponibles, la calidad del suelo y los fertilizantes. También las condiciones climáticas tienen un impacto significativo sobre el contenido de potasio, sodio, cloro y fósforo, especialmente en las cenizas de la biomasa agrícola.

La ceniza es la parte inorgánica e incombustible de la biomasa después de ser sometida a la combustión completa y contiene la mayor parte de la fracción mineral del material original. El material inorgánico se puede dividir en dos fracciones, una es la fracción inherente en el combustible y la otra es la que es añadida a través de los diversos pasos de su procesamiento de la biomasa hasta su uso final, como por ejemplo silicatos y alúminas derivados de la incorporación de arena, arcilla y otras partículas del suelo principalmente en la etapa inicial de corte y recolección del material. Los principales elementos en la composición de la cenizas producida de la biomasa se encuentran Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Ca, K, S y P [25, 26].

De la parte inherente a la ceniza que volatiliza a la temperatura de combustión incluye principalmente los derivados alcalinos, sobre todo potasio y sodio. Otros elementos no volatilizan (Ca, Mg, etc) pueden ser liberados por transporte convectivo [19].

Una de las desventajas que presentan los combustibles con altos rendimientos de cenizas es que se hace necesario sistemas de remoción de sólidos en el proceso para mitigar las emisiones de partículas al ambiente. Además, a un mayor por ciento de ceniza menor es el valor calórico del combustible. Otro problema, relacionado con las cenizas es las bajas temperaturas de fusión de las mismas, las cuales provocan incrustaciones, dificultan la transferencia de calor y obstruyen las tuberías lo que se elevan los costos por mantenimiento de las instalaciones. La presencia de altos contenidos de álcalis (potasio) y Silicio normalmente da como resultado una baja temperatura de fusión en las cenizas mientras que la presencia de Mg y Ca pueden aumentarla [26].

Poder calórico: es una expresión del contenido de energía o cantidad de calor que es liberado en la combustión del material y da la medida del contenido de energía por unidad de masa, ejemplo: MJ kg^{-1} o kcal kg^{-1} . El poder calórico usualmente es expresado como valor calórico superior (*HHV*) o valor calórico inferior (*LHV*).

HHV es el contenido total de energía liberada cuando el combustible se quema en presencia de aire, he incluye el calor latente contenido en el vapor de agua y por lo tanto, representa la máxima cantidad de energía potencialmente recuperables de una fuente de biomasa. En la práctica, el calor latente contenido en el vapor de agua no se puede utilizar con eficacia y por lo tanto, el *LHV* es el valor apropiado que representa la energía disponible para su uso posterior [1]. Dermibas, A. (1997), determina el poder calórico superior a 16 diferentes clases de biomasa combustible y reporta valores en un rango de 17 a 20 MJ kg^{-1} [10].

1.2. Análisis térmico y cinético

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperatura. Asegurar una atmósfera inerte es de vital importancia. De no cumplirse esta premisa, el material reacciona con los otros componentes y los cambios en la

propiedad a estudiar, no solo estarán determinados por la variación de la influencia de la temperatura, sino por terceros efectos [27]. Cuando lo que se mide es la masa o el cambio de masa que experimenta la sustancia, se está llevando a cabo un estudio termogravimétrico.

1.2.1. Análisis termogravimétrico

En particular, el análisis termogravimétrico es una de las técnicas más aplicadas para estudiar y caracterizar la dinámica de descomposición térmica de los materiales. En el ámbito de la biomasa, son varios los estudios que reporta la literatura en las últimas décadas debido al auge que ha traído consigo su uso como fuente de energías renovables y los esfuerzos en la búsqueda de elevar la eficiencia y entendimiento de los procesos termoquímicos de los materiales propuestos [14, 28-34].

La figura 1.1 muestra las curvas termogravimétrica *TG* y *DTG* (*TG* o *TGA*, si se mide la masa, y *DTG* o *DTGA*, si se determina su derivada con respecto al tiempo o a la temperatura) obtenidas en atmósfera de nitrógeno para residuos de maíz [14]. En los termogramas de los materiales lignocelulósicos es característico encontrar tres zonas de descomposición, una primera zona donde ocurre el proceso de deshidratación del material. La segunda zona donde se alcanza los mayores por ciento de conversión y predominan los procesos de descomposición de la hemicelulosa y celulosa y por último la etapa donde generalmente se atribuye a la descomposición de la lignina y se caracteriza por bajas tasas de conversión.

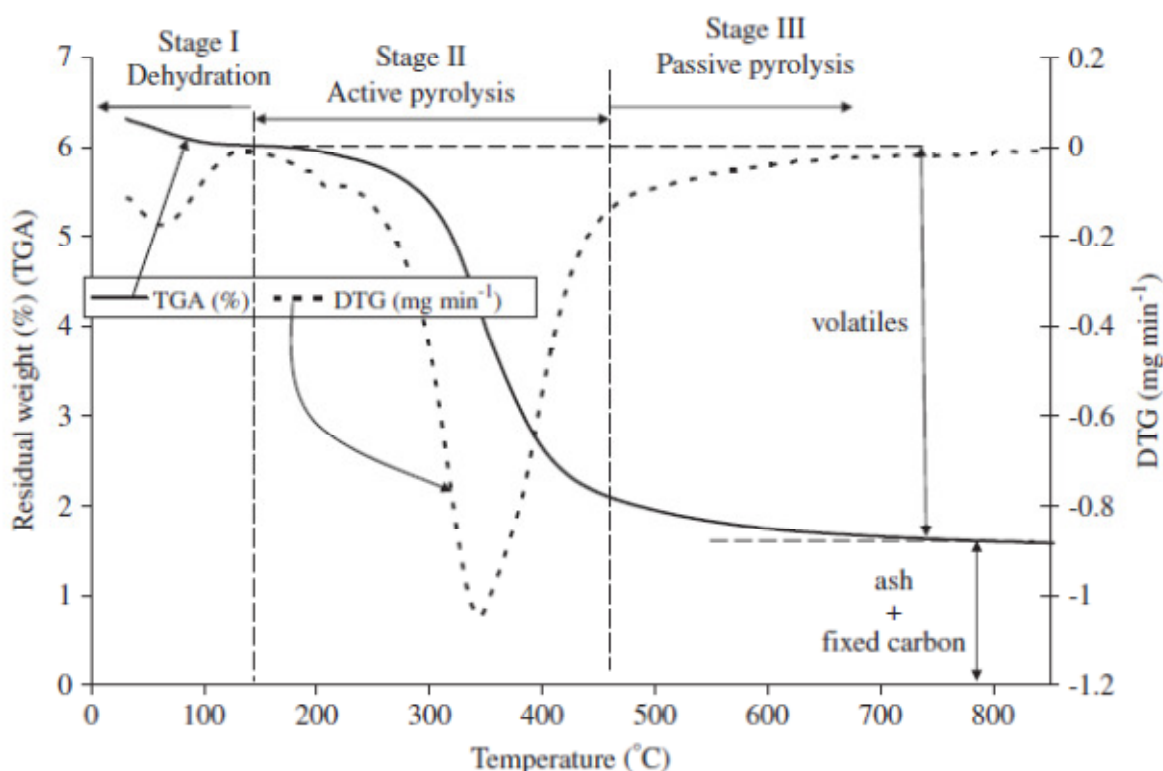


Figura 1.1 Termogramas (*TG - DTG*) de pérdida de peso obtenidas por Kumar et al. (2008) para residuos de maíz.

En el proceso de devolatilización que tiene lugar en la termobalanza, donde se trabajan con masas pequeñas (de 4 a 25 mg) las reacciones secundarias son despreciables, estudiándose la llamada “descomposición primaria”. En este equipo, y puesto que las velocidades de calefacción son relativamente bajas, se obtienen grandes cantidades de sólidos [27].

Un estudio sobre el análisis de las características de devolatilización a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de velocidad de calentamiento y la introducción de varias temperaturas de reacción, es reportado por Gronli, Varhegyi & Di Blasi (2002). La investigación realiza una comparación entre cuatro especies de angiospermas (aliso, haya, abedul y roble) y cinco de coníferas (abeto, dos especies de pino, secoya y abeto rojo) y muestra que, en este último caso, la descomposición se inicia a temperaturas más bajas, el pico de la descomposición de la hemicelulosa es más demorado, y tanto la hemicelulosa y la celulosa tienen zonas más amplias. Los valores se reportan en la tabla 1.5 a y b.

Tabla 1.5a Temperaturas características de la degradación de diferentes muestras de biomasa.

Biomasa	T_{onset}	$T_{shoulder}$	T_{peak}	T_{offset}
Aliso (<i>Alnus incana</i>)	509	561	622	644
Haya (<i>Fagus sylvatica</i>)	512	568	622	645
Abedul (<i>Betula pubescens</i>)	513	568	626	645
Roble (<i>Quercus spec.</i>)	506	550	611	633
Abeto (<i>Pseudotsuga menziensii</i>)	532	579	607	639
Pino A (<i>Pinus sylvestris</i>)	533	595	624	650
Pine B (<i>Pinus pinea</i>)	529	592	623	651
Secoya (<i>Sequoia sempervirens</i>)	528	588	624	650
Abeto rojo (<i>Picea abies</i>)	526	601	625	649

Fuente: [33]

T_{onset} y $T_{shoulder}$ son la temperatura de inicio de la descomposición y el valor de temperatura donde es máxima la velocidad de descomposición de la hemicelulosa respectivamente. Igualmente T_{peak} y T_{offset} son dichos valores pero para la celulosa.

Tabla 1.5b Fracción masa y velocidades de devolatilización de diferentes muestras de biomasa.

Biomasa	$Y_{shoulder}$	Y_{peak}	$-(dY/dt)_{shoulder} \times 10^{-3} s^{-1}$	$-(dY/dt)_{peak} \times 10^{-3} s^{-1}$
Aliso (<i>Alnus incana</i>)	0,83	0,4	0,39	1,02
Haya (<i>Fagus sylvatica</i>)	0,8	0,37	0,45	0,91
Abedul (<i>Betula pubescens</i>)	0,76	0,32	0,47	0,98
Roble (<i>Quercus spec.</i>)	0,84	0,45	0,41	0,89
Abeto (<i>Pseudotsuga menziensisii</i>)	0,78	0,55	0,53	0,87
Pino A (<i>Pinus sylvestris</i>)	0,7	0,45	0,59	0,91
Pino B (<i>Pinus pinea</i>)	0,68	0,43	0,57	0,81
Secoya (<i>Sequoia sempervirens</i>)	0,76	0,5	0,44	0,83
Abeto rojo (<i>Picea abies</i>)	0,67	0,46	0,59	0,77

Fuente: [33]

La correcta interpretación de los datos experimentales puede proporcionar información acerca de la composición del material, órdenes de reacción, número de procesos distintos que tienen lugar en la descomposición y las correspondientes constantes cinéticas.

Para el desarrollo de sistemas de conversión tecno-económicamente factibles mediante procesos de termodescomposición, es fundamental el conocimiento del comportamiento cinético del material, con el objeto de asegurar tanto una adecuada composición de los productos como una óptima recuperación energética, que permita que el proceso sea viable [35-37].

Un buen conocimiento de la cinética del proceso es fundamental para el diseño y escalado de estas plantas de tratamiento.

1.2.2. Análisis y modelación cinética

Cuando se estudia la cinética de la descomposición térmica, se realiza con el objetivo de conocer, en primer lugar, si existe uno o varios procesos y cuáles son las constantes de reacción características de estos. Todo ello permite al ingeniero diseñar, construir y operar un reactor a escala industrial del material sujeto al estudio, para el aprovechamiento de los productos que se puedan generar, con fines energéticos o para deshacerse de determinados materiales de una forma limpia.

Los procesos de termodescomposición de materiales orgánicos, incluyendo los más simples, implican un gran número de reacciones. Generalmente se estudian en función de modelos de los pseudo-componentes. En los estudios termogravimétricos donde se trabaja con masas pequeñas, no se puede distinguir entre las fracciones correspondientes de gases y alquitranes, por lo que se proponen modelos que implican sólidos y volátiles en general.

$$F_i \rightarrow (1 - s_i)V_i + s_iS_i \quad i=1, 2... n \quad (1.1)$$

donde F_i representa las diferentes fracciones o componentes del material, " V_i " son los gases y condensables volátiles liberados en las correspondientes reacciones ($i = 1$ hasta n) y " S_i " es el char o sólido formado de la descomposición de cada F_i ($i = 1$ hasta n).

Por tanto la cinética global de la pérdida de peso puede ser estudiada por la siguiente expresión:

$$\frac{dw_{F_i}}{dt} = -kw_{F_i}^n \quad (1.2)$$

Generalmente la velocidad de pérdida de masa se expresa en función de la fracción peso $\frac{w_f}{w_0}$.

Luego se aplica ley de Arrhenius $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ a la ecu. (1.2) y toma la siguiente expresión:

$$\frac{dw_{F_i}}{dt} = -k_0 e^{-\frac{E}{RT}} w_{F_i}^n \quad (1.3)$$

La determinación de los parámetros cinéticos se puede realizar por método diferencial o integral de acuerdo al tratamiento matemático que se le dé a los datos.

Entre los métodos diferenciales más usado encontramos, Freeman & Carroll (1958), Horowitz & Metzger (1963), Newkirk (1960), Coats & Redfern (1964), Vachuska & Voboril (1971) y Friedman (1965), los cuales linealizan la ecuación diferencial y por regresión lineal se calculan los parámetros cinéticos [38-43].

Sin embargo aunque desde el punto de vista matemático estos métodos son correctos en la práctica presenta algunas limitaciones [44].

-Mayor manipulación de los datos obtenidos. El uso de logaritmos de logaritmo puede enmascarar los resultados del estudio termogravimétrico y aumentar los errores.

-Los métodos son válidos para descomposiciones que tenga lugar en un proceso simple.

-Por lo general implica velocidades de calentamiento “programada” y no las temperaturas reales.

Por otro lado, el método integral o método numérico de análisis cinético, se aplica a la función $f(w)$, un método de integración, generalmente, Euler o Runge- Kutta y se integra para unos determinados valores de los parámetros cinéticos iniciales. Se compara la curva generada con la real a través de una función objetivo y se optimiza. Unos de los métodos de optimización más utilizados, es el *Simplex flexible*.

En lo que respecta a los materiales lignocelulósicos, diversas investigaciones se han realizado y publicado para determinar sus parámetros cinéticos y modelado en la última década. [33, 36, 45-47]. Estos estudios se basan generalmente en un modelo cinético de tres reacciones independientes paralelas, relacionadas con los principales pseudo-componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina). Las proporciones de estos componentes y la presencia de los iones inorgánicos pueden variar las características de descomposición de una especie a otra, incluso dentro de la misma especie [33, 46, 48]. Otro factor que influye es la velocidad de calentamiento en el que los experimentos de desarrollo [49].

Otro método recientemente aplicado al análisis cinético es el llamado “*model free kinetic (MFK)*” el cual se basa en la determinación de la energía de activación en función de la conversión del material durante el proceso de descomposición sin asumir modelo de reacción.

Mediante el uso del MFK no se obtiene modelo de reacción, factor pre-exponencial sino la energía de activación efectiva y su variación con el grado de conversión [50, 51].

La descripción cinética resultante es a veces vista como inadecuada desde el punto de vista de los análisis estándar cinéticos que se basa generalmente en un solo conjunto de parámetros constantes del modelo de reacción, el factor pre-exponencial y la energía de activación [50].

1.3. Torrefacción como tecnología de pre-tratamiento de la biomasa

La biomasa para su uso energético puede ser directamente quemada en hornos, calderas o procesada para obtener otros productos con mayor densidad energética y aplicaciones. Los procesos que mayormente se utilizan son: la pirólisis, la gasificación, digestión anaerobia y producción de alcohol [52]. No obstante, son los procesos de conversión termoquímicos las vías más prometedoras para convertir biomasa lignocelulósica en combustible, productos químicos y energía renovable [24, 53].

Sin embargo, algunas propiedades de la biomasa, especialmente la alta relación O/C, la relativa baja densidad energética para ser transportada que a pesar que la biomasa lignocelulósica no es costosa, la logística de estas materias primas, incluyendo la recolección, manejo y transporte, elevan los costos [54]. Simultáneamente, la dificultad para obtener partículas de pequeño tamaño, forman parte de algunos de los desafíos en la aplicación tecnológica de la biomasa como combustible de forma eficiente y sostenible. En consecuencia, existe la necesidad de tecnologías de pre-tratamiento que permitan convertir los materiales lignocelulósicos en un combustible intermedio sólido, que sea más adecuado para la conversión termoquímica.

La torrefacción tiene el potencial para convertirse en una importante tecnología de pre-tratamiento a la biomasa que permite obtener un combustible sólido de alta calidad, con buenas características de densidad energética, mayor homogeneidad, mejor propiedad de pulverizado y comportamiento hidrofóbico [55].

1.3.1. *Proceso de torrefacción*

La torrefacción es un método de tratamiento termoquímico. Se distingue por tener temperaturas de funcionamiento dentro del rango de 200 a 300 °C. Se lleva a cabo en condiciones atmosféricas y en ausencia de oxígeno. Además, el proceso se caracteriza tradicionalmente por bajas tasas de calentamiento ($<50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) y por un tiempo de residencia del reactor relativamente largo. Durante el proceso, parte de la biomasa se descompone emitiendo diferentes tipos compuestos volátiles asociados en gran parte a la degradación de la hemicelulosa y en menor grado a la lignina y celulosa por este orden, en dependencia de la temperatura de torrefacción. El producto principal obtenido es un sólido, el cual a menudo es referido como torrefacto, char o biomasa torrefacta [11]. Los gases producidos son el dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, ácido acético y metanol en su mayoría [56]. En la literatura la torrefacción regularmente es citada como “*roasting*”, secado a alta temperatura o pirólisis lenta. En especial el vínculo con la pirólisis es fácil de tomar ya que la torrefacción comprende las primeras reacciones y etapa de la descomposición de la pirólisis.

1.3.2. *Mecanismos de descomposición de la torrefacción*

Como se mencionó anteriormente en este capítulo las biomásas maderables y herbáceas consisten en tres estructuras poliméricas (hemicelulosa, celulosa y lignina). Durante la torrefacción se producen numerosas reacciones y diferentes mecanismos de reacción. Todas estas vías de reacción son resumidas a un régimen principal de pocas reacciones, como se muestra en la Figura 1.2.

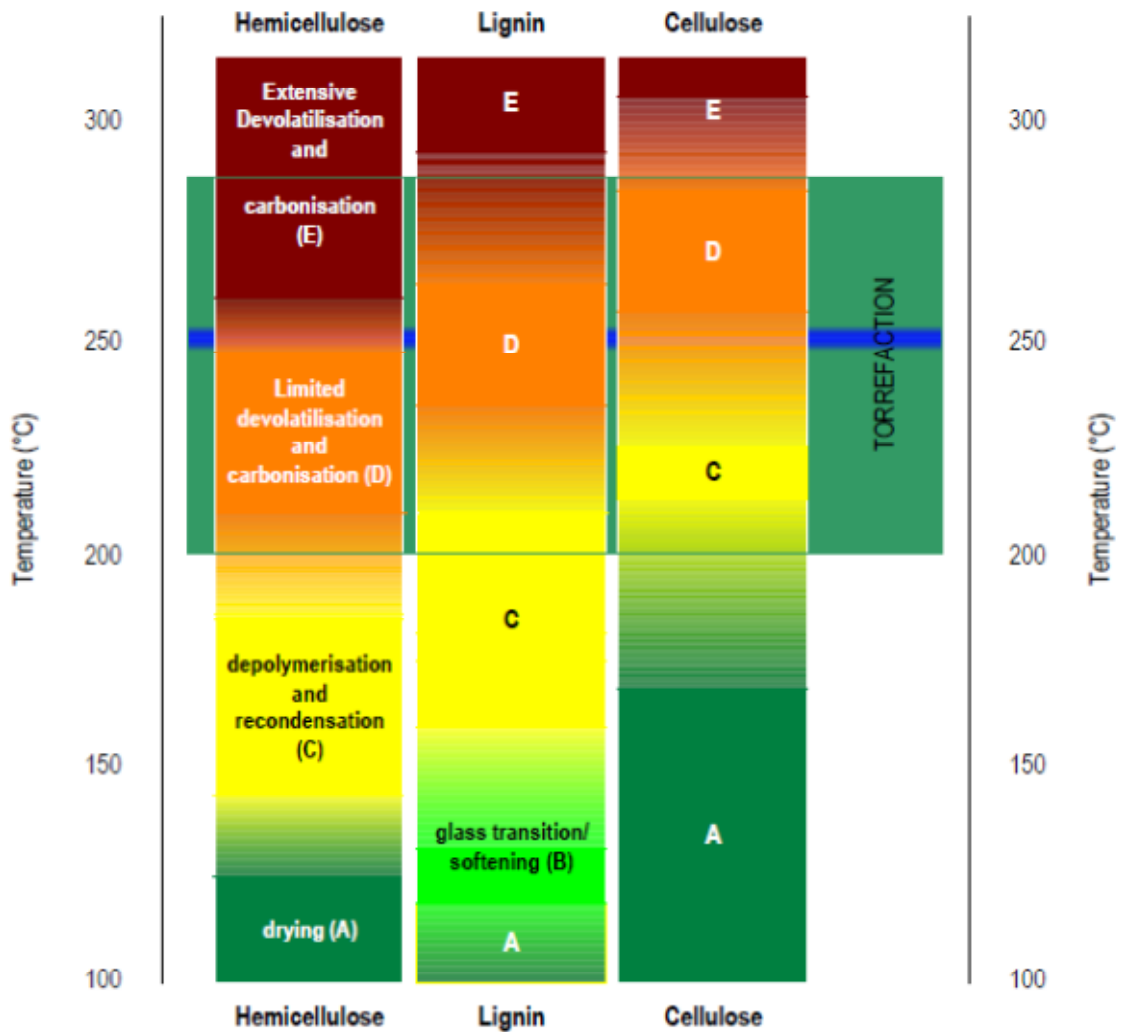


Figura 1.2 Principales fenómenos físico-químicos para el proceso de torrefacción de los materiales lignocelulósicos [11].

Durante el calentamiento inicial, se lleva a cabo un primer secado del material, que es seguido por una etapa posterior durante la cual se extrae más agua debido a reacciones químicas a través de un proceso de termo-condensación. Esto ocurre cercano a los 160 °C e inicia la formación de CO₂. Entre 180 y 270 °C, la reacción es más exotérmica y se caracteriza por la depolimerización de la hemicelulosa [57]. Alrededor de 280 °C, la reacción es exotérmica por completo, aumenta la producción de gas en lo que respecta la formación de monóxido de carbono, hidrocarburos, como los fenoles, cresoles y otros productos. En el proceso de

torrefacción la utilización de temperaturas a más de 300 °C no son recomendables ya que a partir de estos valores inicia el proceso de pirólisis.

En general, la hemicelulosa es el polímero más reactivo seguido de la lignina y por último la celulosa que es el más termoestable. En el régimen de torrefacción a temperatura más baja la descomposición de la biomasa proviene principalmente de la devolatilización y la carbonización limitada de la hemicelulosa. Sin embargo, es de esperar una menor descomposición de la lignina y la celulosa las cuales en su mayor parte están sometidas a cambios químicos en su estructura que no conducen a una pérdida de masa. En el régimen de torrefacción a temperatura más alta, la descomposición de la hemicelulosa se hace más extensiva, donde alcanza un mayor nivel de devolatilización y la formación de producto sólido (char). También la lignina y la celulosa muestran una ligera devolatilización y carbonización.

Las transiciones de uno a otro régimen de la descomposición ocurren de forma gradual. Para la hemicelulosa las transiciones son más fuertes y definidas pero para la lignina y la celulosa, las transiciones se producen en un rango más amplio de temperatura. El rango de temperatura de transición puede variar y depende del tipo y las propiedades propias de la biomasa. Incluso cuando se habla de la devolatilización y carbonización extensiva de la hemicelulosa debe entenderse que ocurre de forma lenta [11]. Los mismo autores han reportado diferencias en la devolatilización y carbonización entre especies de madera, sauce, haya y coníferas.

1.3.3. Propiedades de la biomasa torrefacta

Algunas investigaciones han puesto de manifiesto la influencia del proceso de torrefacción en los cambios químicos de la biomasa representado en la composición elemental y aproximada, así como los rendimientos de masa y energías [23, 56, 58, 59]. Y de esta forma, las ventajas tecnológicas del material torrefacto sobre la biomasa original, ejemplo, a lo que se refiere a la manipulación del material de alimentación en plantas de gasificación donde se hace necesario tamaños de partículas muy pequeñas. Debido a la estructura fibrosa de la biomasa forestal y su tenacidad se hace costoso y mayor el empleo de energía por este concepto [60]. El tratamiento térmico a valores de temperaturas moderadas, no solo destruye las estructuras

fibrosas de los materiales lignocelulósicos, sino que también aumenta el valor calórico e invierte la naturaleza hidrofóbica del mismo. En la tabla 1.6 se puede observar los valores de la composición elemental y poder calórico de algunas biomásas sin tratar y torrefactas a diferentes temperaturas.

Tabla 1.6 Análisis elemental y *HHV* (Base seca y libre de cenizas) de biomasa torrefacta.

Biomasa	Temperatura torrefacción (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	<i>HHV</i> (MJ kg ⁻¹)	Ref.
Pino tea	Sin tratar	50.3	5.9	0	43.3	19.5	
	250	50.7	6.2	0.12	42.9	20.9	
	300	54.8	5.9	0.14	39.1	21.7	[61]
Paja de trigo	Sin tratar	47.3	6.8	0.8	37.7	18.9	
	250	49.6	6.1	0.9	35.6	19.8	
	290	56	1	2.6	0.8	22.6	[62]
Sauce	Sin tratar	49.9	6.5	0.2	39.9	20.0	
	250	51.7	6.1	0.2	38.7	20.6	
	290	54.7	6	0.1	36.4	21.9	[62]
Residuos forestales	Sin tratar	45.3	5.9	0.3	48.5	-	
	250	50.5	5.4	0.4	41.8	-	
	280	56.4	5.4	0.9	36.1	-	[57]

En general, un aumento en la temperatura de torrefacción, trae consigo el aumento del contenido de carbono y una disminución en el contenido de hidrógeno y oxígeno debido a la formación de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. En el proceso también se reducen la relación hidrógeno-carbono (H/C) y oxígeno-carbono (O/C) (ver figura 1.3) a mayores valores de temperatura de torrefacción y tiempo de residencia, lo cual es favorable ya que resultan menores las formaciones de gases, vapor de agua y la reducción de pérdida de energía durante los procesos combustión y de gasificación [62]. Bridgeman et al. (2008), reportan una disminución en el contenido de humedad de un 4.7% a 0.8% para el *Phalaris*

arundinacea y paja de trigo en experimentos a 250, 270, y 290 °C y 30 minutos de tiempo de residencia.

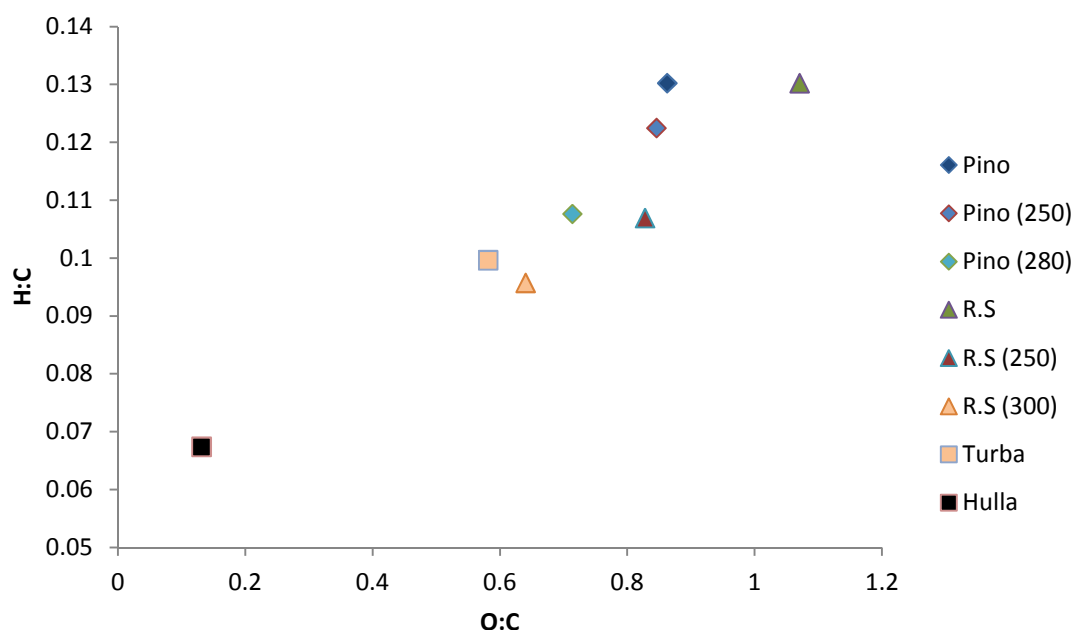


Figura 1.3 Diagrama de Van Krevelen para la turba [63], hulla [64] y pino [61] y residuos forestales (R.S) [57], sin tratar y torrefactos a diferentes temperaturas de torrefacción.

El diagrama de Van Krevelen ha sido utilizado por varios autores para comparar y clasificar los combustibles sólidos sobre la base de la relación H:C vs. O:C [11, 65]. Se puede observar que los porcentajes más altos de H/C y O/C pertenecen a la madera y los más bajos pertenecen a la hulla. Las muestras torrefactas tiene una tendencia a desplazarse hacia una composición similar a la del carbón, tanto mayor sea la temperatura de torrefacción y el tiempo de reacción que son expuesta. El material torrefacto producido a 300 °C tiene una composición elemental similar a la de la turba.

De igual forma es reportada en la literatura la influencia de la temperatura y tiempo de torrefacción sobre los valores de volátiles, carbón fijo y las cenizas de los materiales torrefactos en comparación con la biomasa original [66]. La tabla 1.7 muestra los valores para residuos forestales tratados a diferentes temperaturas de reacción. El estudio señala que existen ventajas cuando se usa biomasa torrefacta como combustible en los procesos de

termoquímicos (combustión, gasificación y pirólisis), en comparación cuando se usan los materiales lignocelulósicos sin previo tratamiento térmico. Se evidencia la mayor reactividad de los torrefactos en la combustión y menores emisiones CO₂ y otros gases indeseables en la gasificación y pirólisis.

Tabla 1.7 Análisis aproximado de muestras de residuos forestales y sus torrefactos a diferentes temperaturas.

Temperatura torrefacción (°C)	Humedad (%)	Volátiles (%)	Carbó fijo (%)	Cenizas (%)
Sin tratar	10	75.3	16.3	0.67
220	3.2	76.8	19.1	1.1
250	2.3	74.9	20.6	1.2
280	2.1	70.8	25.6	1.4

Fuente: [66]

Hidrofobicidad: En general, la absorción de agua por la biomasa en su estado normal se deb en gran medida a la presencia de grupos hidroxilo (OH). Torrefacción da a lugar a un sólido con características hidrofóbicas por la destrucción de grupos OH y como consecuencia la biomasa pierde capacidad de formar enlaces de hidrógeno [67]. Debido a estas reacciones reordenamiento químico, se forman estructuras saturadas no polares, las cuales permiten que la biomasa se conserve por un largo tiempo sin ningún tipo de degradación biológica, con comportamiento similar al carbón [60].

Poder calórico: Durante el proceso de torrefacción la biomasa pierde relativamente más oxígeno e hidrógeno que carbono, que a su vez trae un aumento del valor calórico del producto [68]. El valor calorífico neto de la biomasa torrefacta es 19-24 MJ kg⁻¹ (HHV, seco) como se mostró en la tabla 1.6.

1.4. Uso de simuladores

En la actualidad con el avance tecnológico computacional, el investigador dispone de herramientas que permiten llevar a cabo en un ambiente virtual el estudio con resultados cercano a la realidad, si se hacen la las aproximaciones correctas. Para la mejor comprensión del fenómeno, maximización simultánea del rendimiento del producto y la minimización de los costos del proceso, se hace necesario la aplicación de la modelación matemática incorporando elementos de simulación modular secuencial.

La simulación de procesos es una herramienta de apoyo para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo del funcionamiento de procesos industriales. La simulación de procesos es de utilidad a todo lo largo del ciclo de vida de un proceso, desde la fase de investigación y diseño hasta las plantas en producción.

Existe una gran variedad de simuladores comerciales, algunos de los cuales son poderosas herramientas de cálculo, con inmensos bancos de datos y métodos de análisis que permiten estudiar y crear nuevos sistemas.

Los simuladores de procesos pueden dividirse en los siguientes tipos:

- Simuladores modulares secuenciales,
- Simuladores globales u orientados a ecuaciones.

Simuladores modulares secuenciales:

En los simuladores modulares secuenciales, el método de cálculo se programa como una estrategia de diagrama de simulación. Los beneficios y limitaciones de su aplicación son los siguientes:

Ventajas.

1. Se pueden preparar grandes diagramas de flujo debido a que las unidades son calculadas de forma individual,

2. La simulación puede ser comprendida por ingenieros "no especialistas en simulación",
3. Métodos de convergencia robustos (Sustitución Directa, Wegstein, etc.),
4. La información ingresada por el usuario es fácil de interpretar y chequear.

Desventajas:

1. Problemas de convergencia en los diagramas de flujo con muchas corrientes de recirculación,
2. Lento para grandes diagramas de flujo con muchas corrientes de recirculación y con especificaciones de diseño complejas.

Las operaciones unitarias individuales se calculan sobre la base de las corrientes de salida que le preceden. La secuencia del cálculo corresponde aproximadamente con la dirección del flujo en la planta. [69].

Simulación global u orientada a ecuaciones:

La simulación global u orientada a ecuaciones, plantea el modelo matemático que representa al proceso construyendo un gran sistema de ecuaciones algebraicas, por lo general no lineales. Como ejemplo puede citarse que en problemas típicos de simulación de columnas de destilación por métodos rigurosos, el sistema de ecuaciones puede llegar a contener más de mil variables. De ello se desprende la magnitud del sistema que represente el modelo de una planta completa.

Ventajas:

1. Óptima convergencia en diagramas de flujo con muchas corrientes de reciclo,
2. Comportamiento seguro en la convergencia.

Desventajas:

1. Requiere grandes espacios de almacenamiento,
2. Presenta dificultad para encontrar los errores,

3. Es necesario especificar valores iniciales,
4. A mayor complejidad, menor confiabilidad en los resultados y más problemas de convergencia (soluciones sin sentido físico).

1.4.1. Metodología para la simulación de un proceso químico.

Cuando se desarrolla la simulación de un equipo, sección de proceso o planta completa, se recomienda seguir la siguiente metodología:[69].

Formulación del problema.

1. Seleccionar el Software,
2. Seleccionar el Hardware,
3. Especificar la información esencial,
 - Desarrollar el diagrama de flujo,
 - Definir los componentes Químicos,
 - Seleccionar de los modelos termodinámicos,
 - Calcular o completar los datos de las mezclas binarias,
 - Brindar los datos fisicoquímicos de las sustancias puras,
 - Especificar las corrientes,
 - Especificar las operaciones unitarias (unidades),
 - Establecer relación entre las corrientes y unidades.

Entre los simuladores modulares secuenciales los de mayor uso e importancia para la industria de procesos son los siguientes:

- Aspen Plus (Aspen Technology, USA),
- HYSYS (Hyprotech, Canadá),
- CHEMCAD (Chemstations, USA),
- Pro II (Simulations Sciences, USA),
- DESIGN II (Advanced Engineering Software),
- SuperPro Designer (Intelligen INC).

El volumen de información, el carácter modular secuencial y los modelos termodinámicos utilizados por estos programas, permiten al ingeniero obtener una gran cantidad de datos sobre el proceso y realizar la síntesis del mismo con un alto grado de confianza. Este paquete de simulación modela y simula procesos que existan flujos de materiales y/o energía de una unidad de proceso a otra. Permite cambiar las especificaciones, tales como, la configuración del diagrama de flujo, las condiciones de funcionamiento y composiciones de alimentación, para analizar nuevas alternativas.

Específicamente Aspen Plus (*Advanced System for Process Engineering*), que es un simulador secuencial modular orientado a la industria de procesos ha sido utilizado para la modelación de sistemas de generación de energía que usan como combustibles el carbón, gas natural o biomasa [70-74].

En el presente proyecto aprovechan las facilidades que brinda Aspen Plus v11.1, para el cálculo de las propiedades termodinámicas y químico-físicas para los materiales torrefactos, así como para realizar los balances de masa y de energía de esquema tecnológico de generación de electricidad con el uso del *D. cinera* como combustible previamente tratado térmicamente mediante el proceso de torrefacción.

Conclusiones parciales

La biomasa es una importante fuente de energía renovable, entre ellas destacan los cultivos energéticos, ampliamente propuesto para sus aprovechamiento energéticos por sus características y propiedades.

Caracterización química física del material en estudio se hace necesaria para poder establecer criterios de idoneidad de la biomasa como combustible. Los datos disponibles a partir del análisis elemental, aproximado, poder calórico, etc, proveen una importante información para poder decidir la vía de transformación a usar. Además de poder efectuar cálculos y estimados en la proyección del sistema de utilización energética del biocombustible.

El análisis termogravimétrico es unas de las técnicas más aplicadas para estudiar y caracterizar la dinámica de descomposición térmica de los materiales. La combinación de los datos obtenidos a partir del análisis termogravimétrico y un adecuado análisis cinético, permite al ingeniero diseñar, construir y operar un reactor a escala industrial del material sujeto al estudio.

En la modelación cinética de los materiales lignocelulósicos el mecanismo de reacción más utilizado en los últimos años, es el basado en la termodescomposición de sus tres principales componentes, tres reacciones en paralelo.

La torrefacción es un método de tratamiento termoquímico a temperaturas relativamente bajas y largo tiempo de residencia que da lugar a un nuevo material combustible de mayor calidad que el originario. Aumento de la densidad energética, mayor estabilidad en el tiempo, menor contenido de húmeda y presenta propiedades hidrofóbicas.

La simulación de procesos es una herramienta de apoyo para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo del funcionamiento de procesos industriales. El volumen de información, métodos y los modelos termodinámicos utilizados por estos programas, permiten obtener una gran cantidad de datos sobre el proceso y realizar la síntesis del mismo con un alto grado de confianza.

Capítulo 2

2. Materiales y métodos

2.1. Introducción

En presente capítulo se describen los aspectos relacionados con los materiales, métodos e instrumentos utilizados en el estudio. Se hace alusión a las normas técnicas empleadas para la preparación y caracterización química – física de las muestras en cada análisis. Las normas técnicas utilizadas en el estudio son las del Comité Europeo de Normalización (CEN) en correspondencia con la instrumentación disponible en el laboratorio donde se desarrollo la investigación. Es válido señalar que las propiedades determinadas son intrínsecas al material y dependiente al método e instrumentación usada. Se describen las condiciones experimentales en las cuales se llevaron a cabo los experimentos de termogravimetría y sus principales puntos característicos. Se detalla el modelo cinético y el procedimiento matemático usado en la modelación y determinación de los parámetros cinéticos. También, se realiza una detallada descripción bajo las condiciones que realizó el estudio de torrefacción en un reactor escala laboratorio. Por último, se presenta los aspectos relacionados con la simulación mediante ASPEN PLUS.

2.2. Metodología para la caracterización química-física del *D. cinerea*.

Las muestras de *D. cinerea* fueron tomadas de la región central de Cuba y transportada al Laboratorio de Biomasa de la Facultad de Agraria de la Universidad Politécnica Delle Marche, Italia. La biomasa fue previamente analizada y certificada por la Delegación Provincial de la Agricultura de Sancti Spiritus, Cuba.

La caracterización química física se realizó por las especificaciones técnicas del Comité Europeo para Estandarización (CEN). La figura 2.1 muestra el esquema seguido para la caracterización química – física, así como las normas utilizadas y sus correspondientes instrumentos (*ver anexo 2, fotos de los instrumentos*). Solo se hace mención al nombre de las normas empleadas en la investigación, pues cada una de ella detalla el procedimiento a seguir. Sin embargo, es oportuno aclarar que se determinan dos tipos de humedad, la húmeda que tiene el material en las condiciones que llega al laboratorio, la cual es determinada en una

estufa a 110 °C hasta que la masa permanezca constante y la humedad de corrección que se determina a la muestra del material previamente estabilizado por 48 horas a 45 °C que es la muestra que somete a los demás análisis. La humedad de corrección se utiliza para realizar los cálculos en base seca de los valores obtenidos.

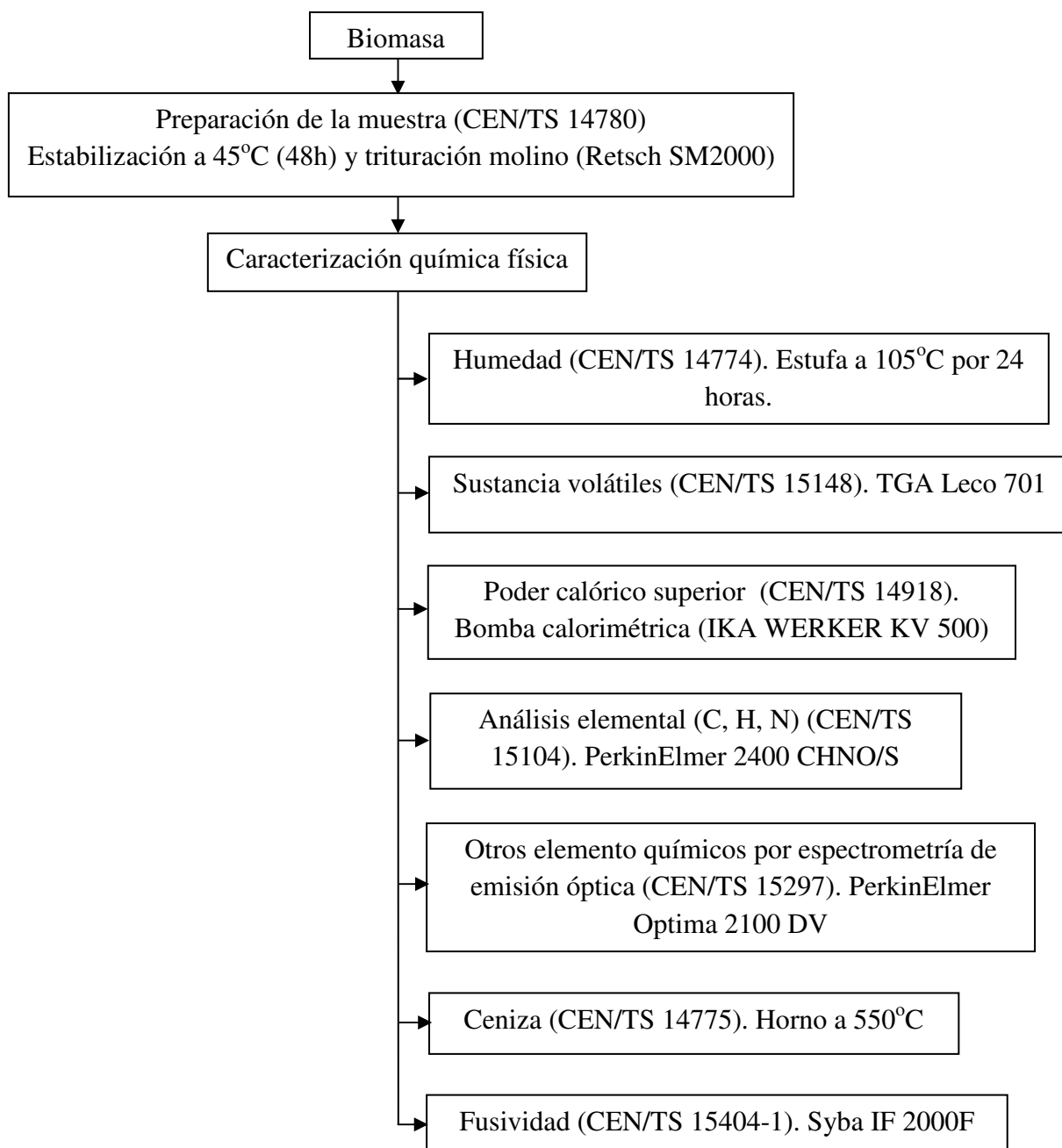


Fig. 2.1 Diagrama de bloque de la metodología utilizada para la caracterización química-física del *D. cinerea*.

2.3. Determinación de las características termogravimétricas de la pirólisis del *D. cinerea*.

El estudio termogravimétrico se realizó en una termobalanza TGA-DTA (Termogravimetría – Análisis Térmico Diferencial) modelo (STA PT – 1600) (*ver fig.2.2*), el mismo es capaz de detectar un cambio de pérdida de masa en el material de $0.1 \mu\text{g}$. En la termobalanza el portamuestras se encuentra en el interior de un horno cilíndrico vertical por el que se pueden hacer circular los gases (N_2 o $\text{N}_2 + \text{O}_2$). El control de la temperatura se realiza mediante un termopar situado en la parte inferior del portamuestras a la menor distancia posible (evitando que toque a éste y que produzca errores en la pesada).



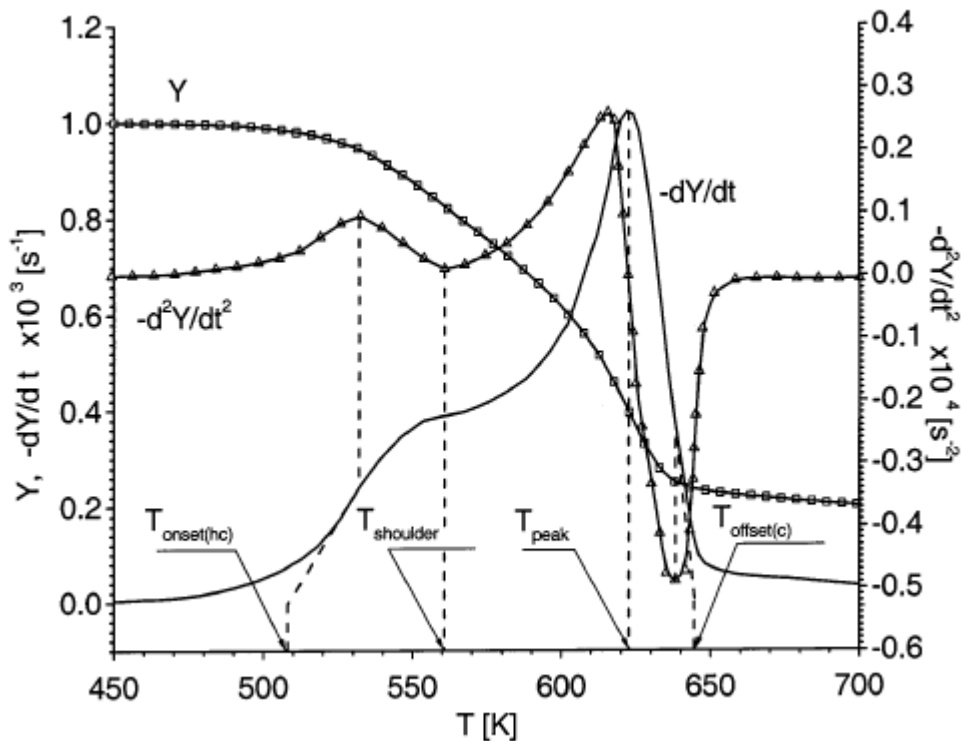
Figura 2.2 Termobalanza TGA-DTA (Termogravimetría – Análisis Térmico Diferencial) modelo (STA PT – 1600) usado en el estudio de caracterización termogravimétrica y en el estudio cinético.

En los experimentos se utilizó una masa aproximada de 8 mg y tamaño de partícula menor de 1 mm. Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Para garantizar una atmósfera inerte se empleó un flujo nominal de nitrógeno de 4 Lh^{-1} , el cual se hizo pasar por 30 min antes de iniciar el experimento y durante el mismo.

Previamente a la realización de los distintos experimentos y con el objetivo de comprobar el buen funcionamiento de la termobalanza, se llevó a cabo un experimento de pirólisis (en N_2) con Avicel celulosa PH-105, a una velocidad de calefacción de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Los resultados

obtenidos muestran buena concordancia con la evaluación cinética, a esa misma velocidad de calentamiento, de las curvas de TG de Avicel celulosa presentada por Grønli y col. (1999) en su estudio de intercalibrado.

Para la caracterización y determinación de los principales parámetros de la devolatilización se tuvo en cuenta el procedimiento sugerido por Gronli & Di Blasi (2002) el cual se muestra en la figura 2.2:



Fuente: Gronli & Di Blasi (2002).

Fig. 2.3 Determinación de los principales puntos de la devolatilización de materiales lignocelulósicos según Gronli & Di Blasi (2002).

Parámetros a determinar:

- T_{onset}: temperatura calculada con la extrapolación del pico parcial de la descomposición de la hemicelulosa, que marca el inicio de la zona activa y la descomposición de la hemicelulosa.

- $(-dY/dt)_{sh}$ y T_{sh} : son la máxima velocidad de descomposición global de la hemicelulosa y la temperatura correspondiente, respectivamente.
- $(-dY/dt)_{peak}$ y T_{peak} : son la máxima velocidad de descomposición global de la celulosa y la temperatura correspondiente, respectivamente.
- T_{offset} : es la temperatura extrapolada de la curva $(-dw/dt)$ y marca el fin de la descomposición de la celulosa.

Por otra parte, en un experimento termogravimétrico se realizan miles de mediciones de las tres variables, masa, tiempo y temperatura. En las condiciones que se llevo a cabo el estudio se registró aproximadamente 7800 mediciones, e inherente a cualquier medida de carácter experimental existe un error. Sin embargo para un mejor estudio y observación de la dinámica de la degradación de la biomasa varios investigadores proponen el uso de las curvas *derivative thermogravimetric* (DTG), principalmente porque pequeños cambios en las curvas TG son amplificados en las curvas DTG [75]. No obstante pequeños errores también son amplificados por lo que realizar la curva de DTG de la TG no es una asunto trivial y se debe dar un tratamiento matemático adecuado si se quiere obtener un resultado confiable [44].

Para filtrar los datos se utilizó el Método Savitzky-Golay, ecuación 1 [76]:

$$W_i = \sum_{n=-n_L}^{n_R} c_n W_{i+n} \quad (2.1)$$

Donde w_i fracción peso, n_L es el número de puntos utilizados a la izquierda del punto i y n_R es el número utilizado a la derecha y $c_n = \frac{1}{(n_L+n_R+1)}$ y para cálculo de las curvas DTG se realizó por aproximación de diferencia finita, ecuación 2 [44].

$$\frac{dw_i}{dT} \approx \frac{w_{i+1} - w_{i-1}}{2\Delta T} \quad (2.2)$$

2.4. Modelo cinético para la pirólisis y la combustión del *D. cinerea* por análisis termogravimétricos.

Para el buen desarrollo de sistemas factibles técnico y económicamente para la conversión del *D. cinerea* por procesos de termodescomposición, es fundamental el conocimiento del comportamiento cinético para poder optimizar su uso y aprovechamiento energético [35, 36]. Con el fin de conocer la cinética de los principales procesos de termodescomposición, se realizó la determinación de los parámetros y modelación cinética para los procesos de pirólisis y combustión simultáneamente, mediante análisis termogravimétrico. En el estudio termogravimétrico se utilizó el mismo instrumento TGA –DTA, descrito en el epígrafe anterior. Las pruebas de pirólisis se realizaron a las mismas condiciones que las anteriores, sin embargo se agregó dos velocidades de calentamiento en el análisis, 20 y 40 °C min⁻¹. Para los experimentos de combustión se utilizó una mezcla de nitrógeno y 20 % de oxígeno, tasa de calentamiento de 5, 20 y 40 °C min⁻¹. Las restantes condiciones se permanecieron iguales.

2.4.1. Modelo cinético para la pirolisis y combustión.

Cuando se estudia la cinética de la descomposición térmica, se realiza con el objetivo de conocer, en primer lugar, si existe uno o varios procesos y cuáles son las constantes de reacción características de estos. Todo ello permite al ingeniero diseñar, construir y operar un reactor a escala industrial del material sujeto al estudio, para el aprovechamiento de los productos que se puedan generar, con fines energéticos o para deshacerse de determinados materiales de una forma limpia.

Sin embargo, la cinética de la descomposición de la biomasa es compleja debido a que involucra un gran número de reacciones en serie y paralelo; por tanto la mayoría de las veces se aplican modelos generales. En esta investigación se asume para el proceso de pirólisis un modelo de tres reacciones independientes en paralelo. El cual es considerado el enfoque más realista en el caso de los materiales lignocelulósicos. De acuerdo a este modelo descomposición de la biomasa es asociado a sus tres principales pseudo-componentes hemicelulosa, celulosa, y lignina [33, 45, 77, 78]. En los estudios termogravimétricos (TGA) donde se trabaja con masas pequeñas, no se puede distinguir entre las fracciones correspondientes de gases y alquitranes, por lo que se proponen modelos que implican sólidos

y volátiles en general. De esta forma el modelo de pirólisis se puede representar por la siguiente ecuación:

$$F_i \rightarrow (1 - s_i)V_i + s_iS_i \quad i=1, 2, 3 \quad (2.3)$$

donde F_i representa las diferentes fracciones o componentes de material sólido, “ V_i ” son los gases y condensable volátiles liberados en las reacciones correspondientes ($i = 1$ a 3) y “ S_i ” es el char formado en la descomposición en cada F_i ($i=1$ a 3).

Por otra parte, las letras minúsculas representan el coeficiente de rendimiento de cada reacción y por lo tanto, se considera que no cambia con el tiempo o en la extensión de la reacción. Cada fracción tiene un coeficiente de rendimiento que representa las fracciones de masa obtenible para cada reacción. De esta manera, $v_{i\infty}$ es el coeficiente de rendimiento para los volátiles y v_i es la fracción masa de los compuestos volátiles.

Otra característica de los experimentos de TGA donde se utilizan micromasas es que no se puede diferenciar el producto sólido formado de la fracción biomasa no descompuesta. Por tanto, si se considera un orden n de descomposición cinética, la ecuación puede ser expresada de la siguiente forma:

$$-\frac{dw_{s_i}}{dt} = k_i w_{s_i}^{n_i} \quad (2.4)$$

o

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i (V_{i\infty} - V_i)^{n_i} \quad (2.5)$$

Generalmente la velocidad de pérdida de peso se expresa en función del cociente $\frac{w_f}{w_0}$, generalmente llamada fracción peso.

Se aplica ecuación de Arrhenius:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad i = 1 \text{ a } 3 \quad (2.6)$$

En la ecuación V_i y $V_{i\infty}$ representan los volátiles liberados por la descomposición de cada fracción y el máximo rendimiento de volátiles que puede ser obtenido respectivamente.

En la optimización de los 3 termogramas se obtienen 11 parámetros (3 x E_i , 3x k_{i0} , 3 x n_i , y 2 x w_{Si0}).

Por otro lado, el modelo propuesto para explicar el proceso de combustión del *D. cinerea* es representado a continuación:



El esquema de reacción, asume que el sólido formado durante la pirólisis posteriormente se descompone a altas temperaturas en presencia de oxígeno. Para simplificar se utilizó una cinética de un solo paso, independiente de que fracción provenga la fracción sólida. Para esta reacción de fracción sólida combinada se puede ser expresada:

$$\frac{dS_i}{dt} = (w_{i0} - w_{i\infty}) \frac{d(w_i - w_{i\infty})}{dt} - k_{04} \exp(-E_s/RT) S_i^n \quad (2.9)$$

Como condición inicial: $S_i = 0$ en los tres casos y $(w_i - w_{i\infty}) = w_{i0} - w_{i\infty}$.

Lo que da como resultado, que el modelo para la descomposición de las tres primeras fracciones en presencia o en ausencia de oxígeno sea el mismo. Sin embargo, para la combustión es modificado el factor pre-exponencial teniendo en cuenta la presencia del oxígeno:

$$k_{0\ comb} = k_{0\ pry} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^n \quad (2.10)$$

$$f = \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^n \quad (2.11)$$

$$k_{0\ comb} = k_{0\ pry} f \quad (2.12)$$

De esta forma, los parámetros a calcular por el ajuste simultáneo de los datos experimentales para las tres velocidades de calentamiento (5, 20 y 40 °C min⁻¹) en ambos procesos de pirólisis y combustión son: la energía de activación (E_i , $i=1,3$ and E_S), el factor pre-exponencial (A_i , $i=1,4$), factor de oxígeno f y los componentes de contribución $c.c$, expresado como fracción masa por la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1,3} c \cdot c_i = 1 - w_{\infty} \quad (2.13)$$

donde w_{∞} es el rendimiento final de char para cada velocidad de calentamiento que puede ser obtenida de los datos experimentales.

El factor pre-exponencial, la energía de activación y el factor de oxígeno no varían, mientras que los factores de contribución pueden variar con las velocidades de calentamiento.

2.4.2. Modelación y determinación de los parámetros cinéticos.

El ajuste del modelo cinético fue realizado simultáneamente con los datos de las tres velocidades de calentamiento en condiciones dinámicas para ambos procesos. Los datos de cada termograma han sido seleccionados de tal manera que la distancia entre los puntos en el espacio de w-T sea constante, con el fin de evitar errores en los parámetros cinéticos. Otras consideraciones han sido tomadas en cuenta al seleccionar los puntos experimentales de acuerdo con estudios anteriores [44, 79].

Con el objetivo de obtener un solo conjunto de parámetros cinéticos para los procesos de pirólisis y combustión todos los termogramas son correlacionados con un único conjunto de parámetros. Los valores calculados son obtenidos por integración de la ecuación diferencial presentada en el modelo cinético, por el método Runge-Kutta 4th orden. En el cálculo se consideró intervalos de tiempos suficientemente pequeños en el orden de 10^{-5} para que los errores introducidos sean insignificantes.

$$w_{j+1} = w_j + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (2.14)$$

$$k_1 = hf(w_j, T_j) \quad (2.15)$$

$$k_2 = hf\left(w_j + \frac{h}{2}, T_j + \frac{k_1}{2}\right) \quad (2.16)$$

$$k_3 = hf\left(w_j + \frac{h}{2}, T_j + \frac{k_2}{2}\right) \quad (2.17)$$

$$k_4 = hf(w_j + h, T_j + k_3) \quad (2.18)$$

El método de optimización usado fue el Solver de Microsoft Excel el cual se utiliza para minimizar las diferencias entre las derivadas de pérdida de peso experimentales y las calculadas. La función objetiva a minimizar puede ser expresada mediante la expresión matemática:

$$O.F. = \sum_p \sum_j \sum_i \left[\frac{\left(\left(\frac{dw}{dt} \right)_{exp} - \left(\frac{dw}{dt} \right)_{cal} \right)}{\max \left(\left(\frac{dw}{dt} \right)_{j \text{ exp}} \right)} \right]^2 \quad (2.19)$$

donde 'i' representa los datos experimentales en el tiempo 't' en el experimento a la velocidad de calentamiento 'j' y "p" se refiere a los procesos de combustión y pirólisis.

Los valores $\left(\frac{dw}{dt} \right)_{exp}$ y $\left(\frac{dw}{dt} \right)_{cal}$ representan las derivadas de pérdida de peso experimental y calculada, respectivamente. El denominador en la ec. (2.19) representa el máximo valor de la derivada de pérdida de peso experimental para cada velocidad de calentamiento. Esto es considerado para minimizar las diferencias en el proceso de optimización [80, 81].

La desviación o factor de correlación entre las curvas experimentales y calculadas es definido en correspondencia con estudios anteriores [33, 49] como:

$$fit (\%) = \frac{\sqrt{S/N}}{\max \left(\left(\frac{dw}{dt} \right)_{exp} \right)} \times 100 \quad (2.20)$$

$$S = \sum_{j=1, N} \left[\left(\frac{dw}{dt} \right)_{exp} - \left(\frac{dw}{dt} \right)_{cal} \right]^2 \quad (2.21)$$

donde N es el número de puntos en el experimento.

2.5. Experimentos de torrefacción en un reactor semi-continuo escala de laboratorio.

2.5.1 Descripción del experimento.

Para la planificación de los experimentos se utilizó un diseño de experimental factorial de dos factores - dos niveles (2^2). El cual se realizó con la ayuda del software estadístico Minitab versión 16.1.0.0 y en el posterior análisis de los resultados. El Minitab aleatoriza el orden de ejecución del diseño, lo cual ayuda a asegurarse de que el modelo cumpla con ciertos supuestos estadísticos y también puede ayudar a reducir los efectos de factores no incluidos en

el estudio. Además con el fin de comprobar la reproductibilidad se realizaron dos replicas por cada uno.

Como variables independientes fueron seleccionadas la temperatura y el tiempo y como variable dependiente el por ciento de sólido torrefacto. Las temperaturas de trabajo fueron 250 y 290 °C, nivel bajo y nivel superior respectivamente, mientras que 60 y 120 minutos han sido los valores elegidos para la variable tiempo, como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Diseño factorial 2^2 generado por Minitab.

Exp.	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	250	120
2	250	60
3	290	120
4	290	60

2.5.2 Descripción de equipamiento.

Un esquema del sistema de reactor es representado en la figura 2.3. El sistema cuenta con cuatro zonas principales.

- I. Alimentación de sólido: la biomasa es alimentada al reactor por un sistema manual de dos válvulas. Este sistema permite la introducción de biomasa sin la expulsión de las mismas por el gas a través del alimentador. La cantidad de biomasa alimentar es colocada en la tolva y pasa primero la válvula superior y después de su cierre, la válvula inferior se abre. La tasa de alimentación ha sido de 10 g cada 10 minutos durante 40 minutos.
- II. Línea de gas. El gas alimentado es primeramente precalentado mediante la circulación vertical entre los dos tubos cilíndricos: la exterior es la calandria y el interior es el propio reactor, donde se alimenta el sólido. El caudal de nitrógeno utilizado fue de 1.5 L min^{-1} .

- III. Reactor: el reactor tiene una longitud de 654 mm y un diámetro de 120 mm, el mismo se encuentra dentro del horno eléctrico vertical. La temperatura del horno es controlada por un termopar tipo K situado en el interior cerca del reactor. La medida de la temperatura en el interior del reactor se ha realizado mediante la introducción de un termopar por su parte superior. Las mediciones en diferentes posiciones mostraron una diferencia máxima de 10 °C entre el horno y la parte interior del reactor.
- IV. Sistema de enfriamiento y condensación. Consta de una chaqueta de acero con un serpentín de cobre por el que se hace pasar agua a 6 °C de temperatura.

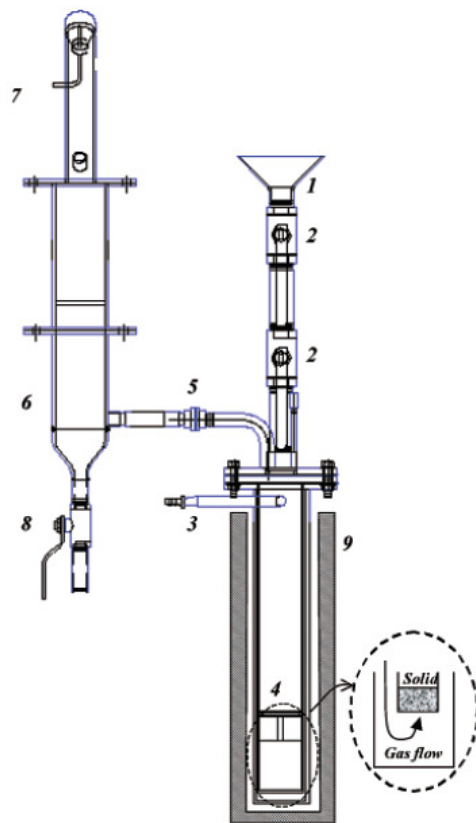


Fig. 2.4 Esquema del sistema de reactor.

- 1- Tolva (deposito de biomasa)
- 2- Válvulas

- 3- Entrada de gas (nitrógeno)
- 4- Platos perforados
- 5- Salidas de gases y volátiles
- 6- Condensador
- 7- Quemador de gases de salida
- 8- Recolección de líquidos
- 9- Horno

2.5.3 Descripción de un experimento.

Los pasos seguidos para realizar un experimento son los siguientes:

1. La temperatura es programada en el horno y se inicia el calentamiento. En esta etapa se hace pasar un flujo de aire en exceso para eliminar la posibilidad de resto del experimento anterior.
2. Se enciende la bomba y se hace circular el agua fría por el sistema de enfriamiento.
3. Una vez que el reactor ha alcanzado el valor de temperatura deseado, se cierra el flujo de aire y se hace pasar nitrógeno a razón de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ por 30 minutos para establecer una atmósfera inerte. Posteriormente se inicia alimentar la biomasa al reactor a 10 g cada 10 minutos por los próximos 40 minutos. Terminada la última alimentación se deja el reactor a la temperatura de reacción por el tiempo programado. Se debe tener en cuenta que el residuo sólido o torrefacto generado se acumula en el interior del reactor durante el experimento.
4. Finalizado el tiempo de reacción el horno se apaga y se deja enfriar hasta temperatura ambiente y es recolectado el producto sólido torrefacto.

2.6. Aspectos relacionados con la simulación del proceso de torrefacción mediante ASPEN PLUS.

2.6.1. Consideraciones de la simulación en ASPEN.

La simulación de procesos permite predecir el comportamiento de un proceso mediante el uso de herramientas básica de la ingeniería, tales como balances de masa y energía, cambio de fase

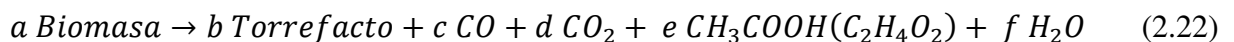
y equilibrio químico. Si se disponen de datos termodinámicos fiables, se conocen las condiciones reales de funcionamiento, modelos de los equipos, se puede simular el comportamiento real de la planta.

En el estudio se utilizó para la simulación el software ASPEN PLUS (*Advanced System for Process Engineering*), que es un simulador secuencial modular orientado a la industria de proceso y ha sido utilizado para la modelación de sistemas de generación de energía de carbón y biomasa [70-72].

Este paquete de simulación modela y simula procesos que existan flujos de materiales y/o energía de una unidad de proceso a otra. Permite cambiar las especificaciones, tales como, la configuración del diagrama de flujo, las condiciones de funcionamiento y composiciones de alimentación, para analizar nuevas alternativas.

2.6.2. Descripción de la simulación del modelo de ASPEN.

Como se ha mencionado en epígrafes anteriores los procesos de termodescomposición de los materiales lignocelulósicos consiste en un gran número de reacciones en serie y en paralelo, lo que hace imposible tenerlas todas en cuenta. Por lo que una vez más, se hacen consideraciones necesarias para simplificar su tratamiento. El presente estudio asume el proceso de torrefacción de la biomasa como un modelo simple, que se puede expresar en forma de reacción global:



Los componentes monóxido carbono, dióxido de carbono y ácido acético son componentes convencionales de acuerdo a la categoría de ASPEN y por tanto todas sus propiedades físicas y termodinámicas se encuentran en la base de datos del simulador. Sin embargo, en el caso de la biomasa y el producto torrefacto son componentes que no se encuentra en la base de datos y se tratan como componentes no convencionales, los cuales deben ser agregados a la simulación y calcular sus principales propiedades físicas y termodinámicas. Por lo que para

calcular el calor de combustión, entalpía, calor estándar de formación y capacidad de calórica de componentes no convencionales, ASPEN dispone del modelo *HCOALGEN*, que mediante métodos empíricos usa los datos del análisis aproximado, análisis elemental y el análisis de azufre para la determinar las propiedades termodinámicas. Para el cálculo de la densidad se utilizó el modelo *DCOALIGT* [82]. La tabla 2.2 muestra la distribución de tamaño de partícula teórico (*PSD*) utilizado en la simulación para la biomasa.

Tabla 2.2 PSD del *D. cinerea* en la simulación.

Límite inferior (mm)	Límite superior (mm)	Fracción masa
12	16	0.1
16	20	0.1
20	24	0.2
24	28	0.3
28	32	0.1
32	36	0.1
36	40	0.1

2.6.3. Diagrama del sistema tecnológico considerado en la simulación de ASPEN.

Para simular el proceso de torrefacción del *D. cinerea* se utilizó un modelo de reactor de Gibbs (*RGIBBS*), que es un modelo de equilibrio químico para minimizar la energía de Gibbs, sin embargo la energía libre de Gibbs no puede ser calculada porque el *D. cinerea* es un componente no convencional por lo que la biomasa debe ser descompuesta en componentes convencionales y para ello se uso un reactor de rendimiento (*RYIELD*). Aunque en una planta real solo se utilice una unidad de operación, para su modelación como se explico anteriormente se necesita descomponer la biomasa en los productos de la torrefacción antes de su entrada al *RGibbs*, por lo que una corriente de material extra es definida (*PROD1*), la cual no existiría en una instalación real. Además es agregada una corriente de calor entre el *RYield* y el *RGibbs*, puesto que el calor asociado en la descomposición de la biomasa debe tenerse en cuenta en el proceso de torrefacción. Un diagrama de bloque considerado para la simulación en ASPEN para el proceso de torrefacción es presentado en la figura 2.5.

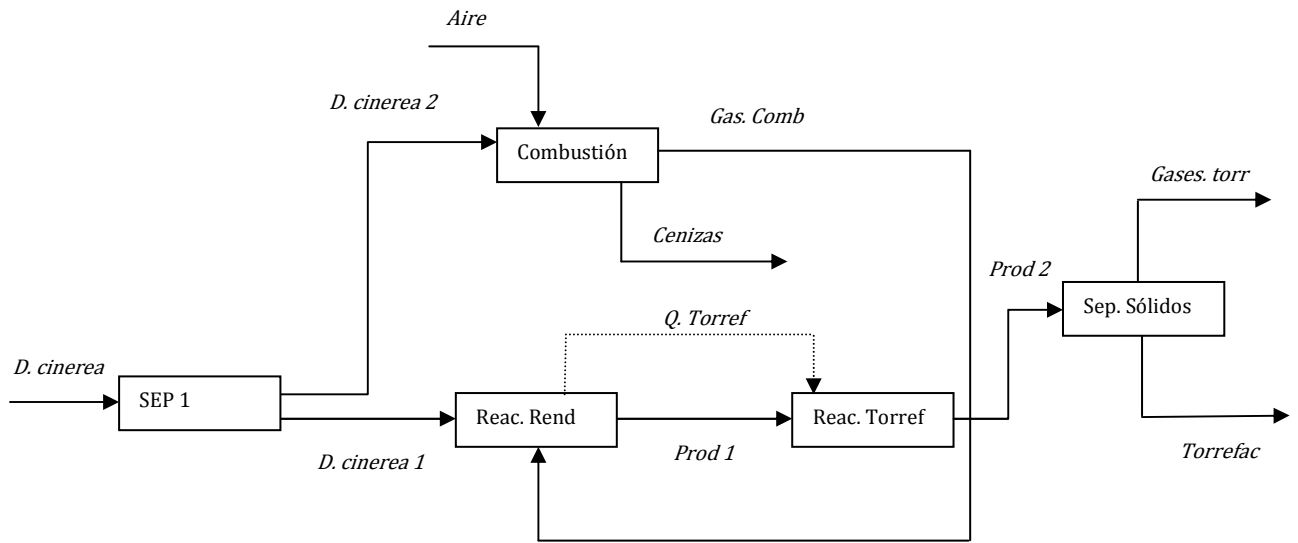


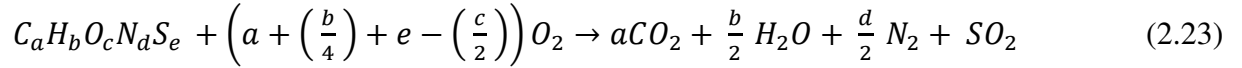
Fig. 2.5 Diagrama de bloque del sistema para el proceso de torrefacción considerado en la simulación.

- Líneas continuas: flujos de materiales
- Líneas discontinuas: flujos de calor

También es usado en la simulación dos separadores de materiales, un primer separador (SEP1) para dividir el flujo de entrada de biomasa, una parte va hacia la torrefacción y la otra a la combustión donde se genera el calor necesario del sistema. El segundo separador situado a la salida del reactor de Gibbs separa los gases del proceso de torrefacción del producto sólido. La unidad de operación de combustión es agregada después de haber obtenido los resultados de la simulación de la torrefacción.

Para los cálculos de la combustión de la biomasa se tuvo en cuenta las siguientes consideraciones:

- La reacción general de combustión para la biomasa de acuerdo con sus principales componentes C,H, O, N y S se representa de la siguiente forma [83]:



- Para el cálculo del aire mínimo necesario para combustionar la biomasa también se determinó por los datos de la composición elemental del combustible [84].

$$Q_{aire\ min}(Nm^3/kg) = 8.8766 (\%C) + 26.44333 (\%H) + 3.3248 (\%S) - 3.3319(\%O) \quad (2.24)$$

Las eficiencias totales del proceso de torrefacción en base masa y energía son calculadas por las siguientes expresiones:

$$\eta_{ener_total_tor} = \left(\frac{F_{tor} * LHV_{tor}}{F_{biom} * LHV_{biom} + E_{comb}} \right) \quad (2.25)$$

Donde $\eta_{masa_total_tor}$ es la energética total del proceso, F_{tor} y LHV_{tor} son el flujo másico y valor calórico inferior de material torrefacto producido respectivamente, F_{biom} flujo másico de biomasa a la unidad de torrefacción, LHV_{biom} es el poder calórico inferior del *D. cinerea* y E_{comb} es la energía útil necesaria en el sistema generada mediante la combustión.

$$\eta_{masa_total_to} = \left(\frac{F_{tor}}{F_{biom} + F_{comb}} \right) \quad (2.26)$$

$\eta_{masa_total_tor}$ es la eficiencia total en base masa del sistema, F_{tor} , F_{biom} y F_{comb} son los flujos de masa del torrefacto, biomasa que va ser tratada y biomasa necesaria en el modulo de combustión respectivamente.

Capítulo 3

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización elemental e inmediata del *D. cinerea*.

En el epígrafe se exponen y discuten los resultados obtenidos en la caracterización química – física y termogravimétrica. El punto de partida es caracterizar las muestras de la biomasa seleccionada y comparar los resultados con los reportados en la literatura para otros tipos de materiales lignocelulósicos, que han sido tradicionalmente estudiados y utilizados con fines energéticos, para así poder establecer criterios de idoneidad del *D. cinerea* para su uso energético por métodos termoquímicos.

Los resultados del análisis elemental e inmediato se muestran en las tablas 3.1 y 3.2 respectivamente. Cada análisis se realizó con dos réplicas sin embargo, es válido señalar que la composición de la madera varía de especie a especie y dentro de la misma especie puede variar de acuerdo al hábitat, edad, suelo y ubicación en el árbol (tronco, ramas y raíces) [85]. Las muestras analizadas pertenecen al tronco del arbusto.

Los valores de los resultados del análisis elemental e inmediato son similares a lo que reporta la literatura para otros materiales lignocelulósicos, residuos del maíz y el bagazo de caña, los cuales han sido ampliamente estudiados y utilizados en diferentes aplicaciones para su aprovechamiento energético [14, 17]. Además, los valores por ciento de carbono, hidrógeno y oxígeno del marabú coinciden con los resultados reportados por Travieso et al. (2006), no siendo así para el nitrógeno donde existen diferencias significativas entre ambos resultados [86]. Sin embargo, Travieso et al. (2006) no describen instrumentos, técnica o fuente de sus resultados en su artículo.

Tabla 3.1 Análisis elemental del marabú, residuos de maíz y bagazo de caña (% Base seca).

Componente	<i>D. Cinerea</i>	Desv.St	Residuos maíz [14] ³	Bagazo caña de azúcar [17]
C	49.4	1.12	47.4	49.6
H	6.12	0.43	5.01	5.71
N	0.79	0.03	0.77	0.21
O	40.24	1.52	38.09	41.1
S	0.05	0.002	0.31	0.03

El por ciento de ceniza es similar al del bagazo de caña e inferior al del residuo de maíz, con una temperatura de fusión de 1460 °C, lo que le da una clasificación de alta temperatura de fusión de acuerdo al estudio realizado por Corinaldesi (2008), para diferentes clases de biomazas [87]. Este es un parámetro de gran importancia cuando se utiliza biomasa como materia prima en procesos termoquímicos. Debido a su influencia directa en la eficiencia energética y tendencia a elevar los costos de mantenimientos producto a las incrustaciones que se crean por la fusión de las cenizas. Igualmente otro parámetro importante es el contenido de energía (poder calórico superior), para el *D. cinerea* se determinó igual a 19100 kJ kg⁻¹, con una desviación estándar de 140 kJ kg⁻¹, algo superior al residuo de maíz, bagazo de caña y al de cáscara de arroz (14420 – 18310 kJ kg⁻¹), por lo que se considera alto para esta tipo de biomasa [14, 16, 17].

El contenido de volátiles también fue superior a las otras biomazas lo que muestra un alto poder de conversión del material como se discutirá con más detalle en los resultados termogravimétricos.

³ Los valores para el residuo de maíz y bagazo, son tomados de la literatura.

Tabla 3.2 Análisis inmediato del marabú, residuos de maíz y bagazo de caña (% Base seca).

Componente	<i>D. cinerea</i>	Desv.St	Residuos maíz [14]	Bagazo caña de azúcar [17]
Cenizas	3.4	0.46	8.18	3.31
Volátiles	77.26	2.06	74.85	65.24
PCS (kJ kg ⁻¹)	19100	140	18450	18900

Los resultados de las determinaciones de los metales pesados arrojó una mayor presencia de Ni, seguido Pb y Cu respetivamente y en menor cuantía el Cr, Cd y el Ar, los valores se resumen en la tabla 3.3 Como se hizo mención anteriormente en la composición influyen numerosos factores y pueden variar. Por otro lado, aunque no está al alcance del estudio, es reportado en la literatura que la presencia de estos compuestos en menor o mayor cantidad influye como catalizador en el proceso de descomposición de los materiales lignocelulósicos [15].

Tabla 3.3 Composición de metales pesados en el marabú.

Componente	Valores (mg kg ⁻¹)	Desv. St
As	< 0.05	⁴ —
Cd	0.22	0.08
Cr	0.32	0.18
Cu	2.33	0.18
Hg	0.05	0.01
Ni	4.75	0.72
Pb	2.6	0.83

⁴ La presencia de este compuesto es menor a la detectable por el instrumento.

3.2. Análisis de la caracterización termogravimétrica de la devolatilización de *D. cinerea*.

La figura 3.1 muestra las curvas de pérdida de masa porcentual (*TG*) y la derivada de la pérdida de peso (*DTG*) a una tasa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera inerte.

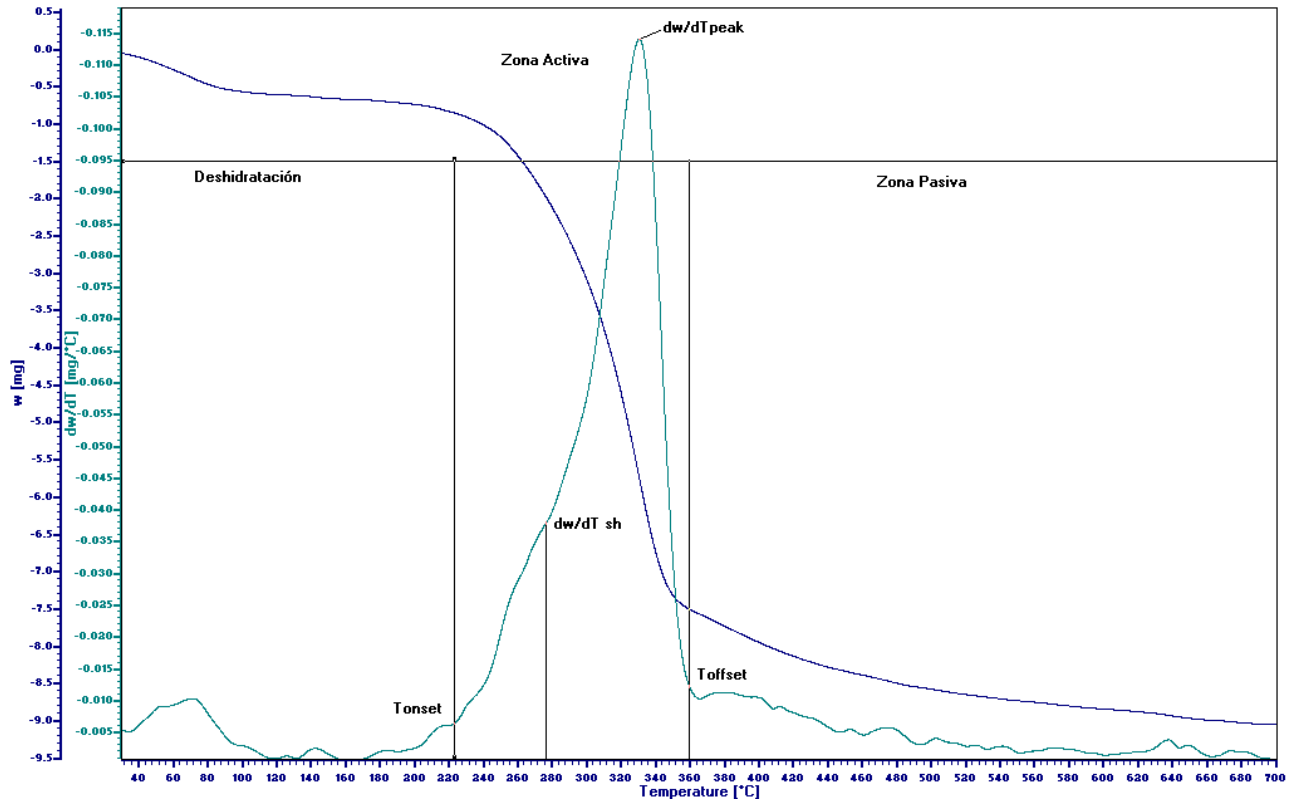


Figura 3.1 Curvas de la degradación térmica (*TG* – *DTG*) del *D. cinerea* en atmósfera de nitrógeno a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Como se puede observar en la figura 3.1, las curvas de la devolatilización del *D. cinerea* tienen un comportamiento conforme a la de otros materiales lignocelulósicos analizados anteriormente en similares condiciones, y que han sido propuesto su uso como materia prima en el proceso de termodescomposición, tales como los residuos de maíz [88], aliso (*Alnus incana*), haya (*Fagus sylvatica*) [33]. Durante la degradación del material se puede observar tres zonas bien definidas, una primera donde ocurre la deshidratación o pérdida de humedad

que finaliza cercana a los 105 °C, la zona activa de pirólisis, con dos picos característicos, generalmente asociados a la descomposición de la hemicelulosa y celulosa en un rango de temperatura de 220 a 359 °C y la zona de pirólisis pasiva, con un decrecimiento de la velocidad de pérdida de masa debido a que predomina la descomposición de la lignina, lo cual ocurre en amplio rango de temperatura y se sobrepone a la descomposición de los otros componentes. Esto se debe a que es una molécula con una estructura más compleja respecto a la hemicelulosa y celulosa. La cinética de los tres pseudocomponentes será abordada con más detalle posteriormente en este capítulo.

Las características de la degradación en atmósfera inerte de la biomasa en estudio se muestran en la tabla 3.4, de acuerdo a los criterios sugeridos por Gronli et al. (2008), pérdida de masa porcentual, temperaturas y velocidades de degradación para los principales puntos del proceso.

Tabla 3.4 Principales características de la devolatilización del *D. cinerea*.

T_{onset} (°C)	T_{sh} (°C)	$(-dX/dt)_{sh}$ (mg min ⁻¹)	X_{sh} (%)	T_{peak} (°C)	$(-dX/dt)_{peak}$ (mg min ⁻¹)	X_{peak} (%)	T_{offset} (°C)	X_{offset} (%)	X_{final} (%)
222.1	275.7	0.19	14.1	330.9	0.538	45.2	359.2	60.4	74.5

Los resultados exhiben que a la temperatura T_{offset} (359 °C) hay una pérdida de masa del 60 %, lo cual se debe que esta temperatura marca el fin de la zona de pirólisis activa, donde predomina la descomposición de la hemicelulosa y celulosa, con un 20 a 40% y 25 a 50% peso, respectivamente para este tipo de materiales lignocelulósicos [1]. Además, la devolatilización del marabú tiene lugar a temperaturas inferiores que las obtenidas para este mismo especie de madera (*hardwood* de 237 a 369 °C) y superiores a los experimentos realizado al *Arundo donax* que ocurre en un rango promedio de 200 a 348 °C [33, 34]. Sin embargo, las velocidades de descomposición de la hemicelulosa, celulosa y los valores porcentuales de pérdida de peso son similares. Lo que ofrece ventajas de poder operar a temperaturas inferiores con los mismos niveles de conversión del material.

3.3. Estudio cinético y modelación de los procesos de pirólisis y combustión mediante análisis termogravimétrico.

3.3.1. Experimentos termogravimétricos en atmósfera inerte y oxidante a diferentes velocidades de calentamiento.

Se realizó tres experimentos para cada uno de los procesos (pirólisis y combustión) a tres velocidades de calentamiento, desde temperatura ambiente hasta 700 °C para poder analizar el comportamiento de conversión del material en condiciones de atmósfera inerte y en presencia de oxígeno. La figura 3.2 muestra las curvas *TG*.

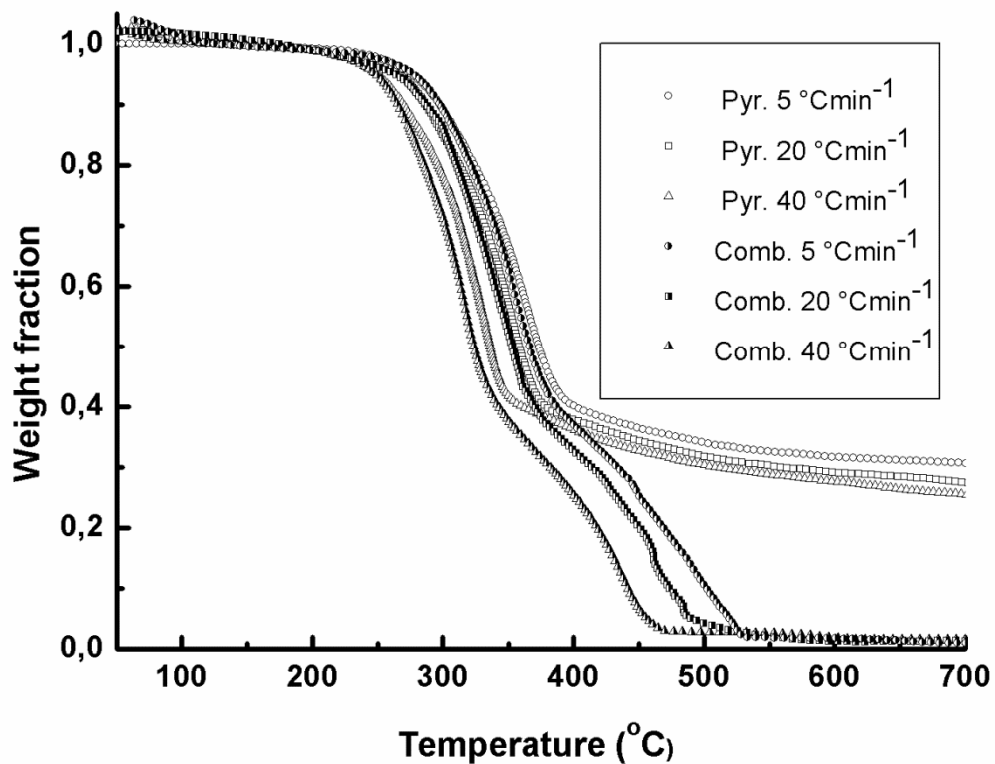


Figura 3.2 Termogramas de pérdida de masa para los procesos de pirólisis y combustión del D. cinerea a diferentes tasas de calentamiento.

Si se analiza la Fig. 3.2 puede apreciarse que el comportamiento de conversión en atmósfera inerte, es similar a la evolución de los experimentos realizados en presencia de oxígeno hasta una temperatura $T < 360$ °C. Lo cual puede ser explicado que por debajo de esta temperatura predomina la degradación térmica del material y no la química. Esta etapa viene caracterizada por tener las máximas velocidades de descomposición. En la pirólisis a las tasas de calentamiento estudiadas (5, 20 and 40 °C) el máximo valor de conversión es alcanzado a las temperaturas 324, 346 y 363 °C, respectivamente para cada una de las velocidades. Similar tendencia fue obtenida en estudios anteriores para residuos sólidos de aceite de oliva [80]. Sin embargo, este comportamiento cambia cuando se alcanza temperaturas mayores, donde la pirólisis se caracteriza por tener bajas velocidades de devolatilización, hasta alcanzar un valor de máximo conversión global cercano al 25% de sólido. Tal comportamiento se debe al predominio de la descomposición de la lignina y ha sido anteriormente reportados por otros autores [33, 46]. En tanto, la combustión tiene un segundo aumento de la velocidad de descomposición que inicia sobre los 370 °C y alcanza su valor máximo sobre los 460 °C. Similares efectos son obtenidos para el bagazo de caña de azúcar [89]. Lo cual puede tener su explicación debido a que el char ha alcanzado el umbral de temperatura necesario para su oxidación [90]. Los experimentos de combustión del *D. cinerea* vienen caracterizados por una alta conversión del material.

3.3.2. *Modelo y determinación de los parámetros cinéticos para los procesos de pirólisis y combustión.*

Los parámetros cinéticos han sido estimados por un mecanismo de tres y cuatro reacciones en paralelo para la pirólisis y la combustión respectivamente. Las primeros tres etapas coinciden para ambos procesos, generalmente atribuido a la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina en este tipo de material, mientras que para la combustión se agrega la descomposición del sólido formado a partir de estos.

En la Tabla 3.4 y 3.5 muestran los valores estimados para cada parámetro, similares a estudios anteriores para la pirólisis en estos tipos de materiales lignocelulósicos [33, 78, 91]. Los valores de energía de activación de la hemicelulosa y celulosa encontrado en la literatura no varían significativamente en los materiales lignocelulósicos, si se tienen en cuenta que se han

realizados en diferentes condiciones experimentales y la composición misma de la biomasa. Sin embargo para la lignina si se encuentran diversos valores. Algunos estudios reportan energías de activación entre 18 - 65 kJ mol⁻¹ y otros por el orden de 180 kJ mol⁻¹ para la pirólisis [49]. En tanto la energía activación de la cuarta fracción asumida en la combustión para la descomposición del char el valor obtenido es similar al 94 kJ mol⁻¹ reportado para la combustión de frutos de coníferas [92]. En el mismo estudio se obtiene una energía de activación de 166 kJ mol⁻¹ agujas de pino, mientras que para la combustión de residuos de aceite de oliva se obtuvo 133 kJ mol⁻¹ [80]. Lo cual evidencia que el valor está fuertemente influenciado por las características del material de donde se forme el char.

Tabla 3.4 Parámetros cinéticos estimados por el modelo propuesto.

Pseudocomponente	k0 (min ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	n	f
F1 (hemicelulosa)	8.21 10 ⁰⁷	88.36	1	0.49
F2 (celulosa)	2.63 10 ¹⁴	171.96	1	1.88
F3 (lignina)	1.03 10 ⁰³	54.05	1	12.84
Sólidos	7.02 10 ⁰⁶	99.68	1.2	

Por otro lado, la tendencia en los valores de f (factor de oxígeno) están en correspondencia con la influencia de oxígeno en el proceso de conversión de acuerdo a estudios anteriores [90]. Para el rango de temperaturas bajas, donde predomina la descomposición de la hemicelulosa se obtiene un valor de 0.49, debido que por debajo de los 370 °C no se produce la char oxidación. Un mayor valor de f es obtenido para la fracción 3, donde prevalece la descomposición de la lignina y la oxidación del producto sólido en el proceso de combustión. En la fig 3.4 se puede observar este segundo pico producto de la superposición de ambos procesos.

Tabla 3.5 Factor de contribución y correlación para los pseudocomponentes en los procesos de pirólisis y combustión.

h ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	c.c ₁	c.c ₂	c.c ₃	Pirólisis	Combustión
				fit (%)	fit (%)
5	0.16	0.42	0.17	4.02	4.86
20	0.21	0.37	0.15	3.11	3.59
40	0.26	0.3	0.14	3.76	4.53

En la tabla 3.5 se pueden observar los valores de factor de contribución para cada uno de los pseudocomponentes, a las diferentes tasas de calentamiento estudiadas. Los valores son aproximados a los propuestos en la literatura, 18-30% para la hemicelulosa, 28-49% para celulosa y 10-18% para lignina para el proceso de pirólisis. La tendencia de aumentar el factor de contribución de la primera fracción y disminuir los de las restante dos fracciones con el aumento de la las velocidades de calentamiento, se debe que a mayores tasas de calentamiento existe una tendencia a la sobre posición de las descomposiciones de cada fracción y los máximos valores de conversión ocurren a temperaturas más cercanas para cada pseudocomponente. [33, 49, 78, 93]. Asimismo, el valor del coeficiente de correlación en todos los casos es menor del cinco por ciento, lo que indica un buen ajuste de los datos obtenidos por el modelo.

3.3.3. Modelación simultanea de los procesos de pirólisis y combustión.

El modelo desarrollado, se utiliza para reproducir las curvas calculadas a partir de los parámetros cinéticos logrados y poder compararlas gráficamente con las obtenidas experimentalmente.

Modelo para la pirólisis:

$$-\frac{dw_{Si}}{dt} = 8.21 * 10^7 e^{\left(\frac{-88.36}{RT_i}\right)} w_0 * c c_{1j} + 2.63 * 10^{14} e^{\left(\frac{-171.96}{RT_i}\right)} w_0 * c c_{2j} + 1.03 *$$

$$10^3 e^{\left(\frac{-54.05}{RT_i}\right)} w_0 * c c_{3j} \quad (3.1)$$

Modelo para la combustión:

$$-\frac{dw_{Si}}{dt} = 4.02 * 10^7 e^{\left(\frac{-88.36}{RT_i}\right)} w_0 * c c_{1j} + 4.95 * 10^{14} e^{\left(\frac{-171.96}{RT_i}\right)} w_0 * c c_{2j} + 1.32 * 10^4 e^{\left(\frac{-54.05}{RT_i}\right)} w_0 * c c_{3j} \quad (3.2)$$

$$\frac{dS_i}{dt} = (w_0 - w_{i\infty}) \frac{d(w_i - w_{i\infty})}{dt} - 7.2 * 10^6 e^{\left(\frac{-99.68}{RT_i}\right)} S_i^{1.2} \quad (3.3)$$

Figs. 3.3 y 3.4 muestran las curvas de pérdida de masa experimental y calculada para la descomposición del *D. cinerea* a varias velocidades de calentamiento para los procesos de pirólisis y combustión. Como se puede apreciar en ambas gráficas, el modelo logra reproducir con una buena correspondencia entre las curvas experimentales y calculadas ambos procesos de termodescomposición, a partir de un solo paquete de parámetros cinético: los mismos valores de energía de activación, factor de contribución de componentes y el factor pre-exponencial es modificado para la combustión. Obtenidos del ajuste de los 6 conjuntos de datos experimentales disponibles de ambos procesos de descomposición térmica.

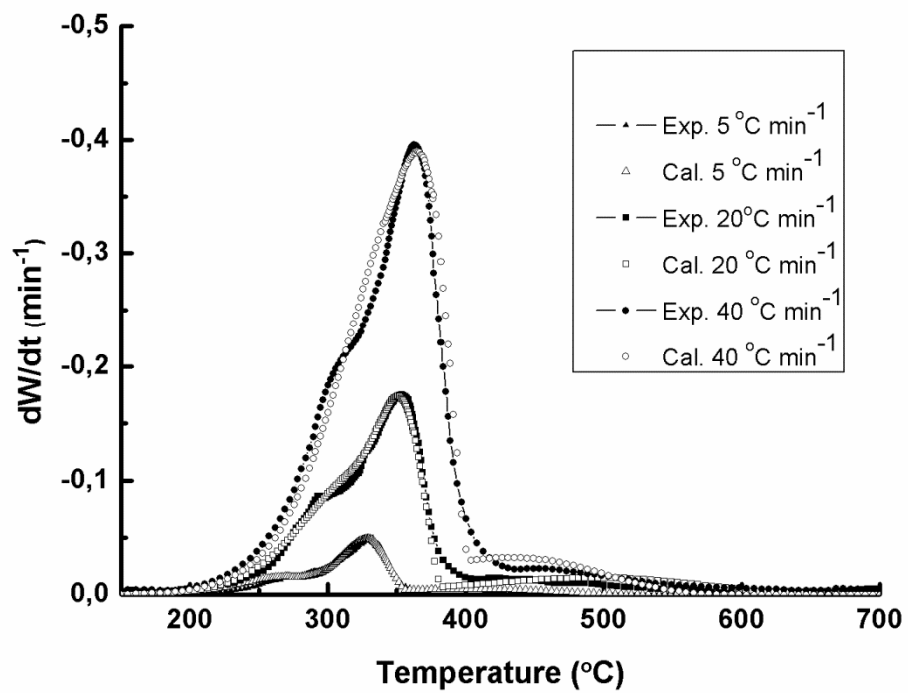


Figura 3.3 Curvas *DTG* experimentales y calculadas para la pirólisis del *D. cinerea* a varias tasas de calentamiento.

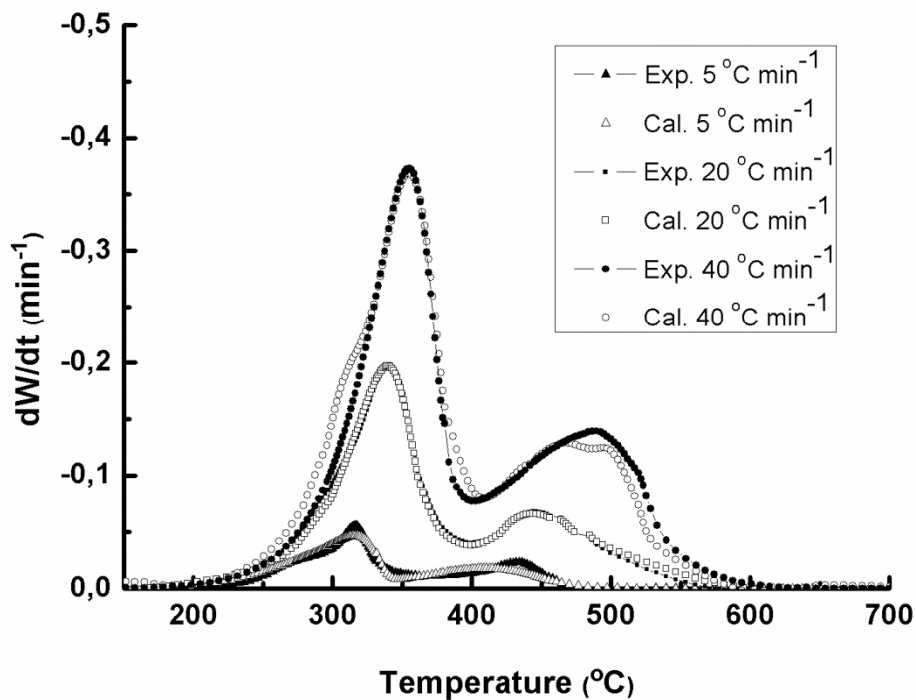


Figura 3.4 Curvas *DTG* experimentales y calculadas para la combustión del *D. cinerea* a varias tasas de calentamiento.

Como se explicó anteriormente, un mecanismo de cuatro pasos fue usado para la modelación de la combustión. En la fig. 3.5 se puede observar la evolución para cada una de las fracciones consideradas en la modelación, así como los rangos de descomposición de cada uno de ellas que están en correspondencias con los valores reportados en la literatura [22, 94, 95]. Se puede ver el comportamiento de la fracción char o sólido formado a partir de las tres primeras fracciones, en sus dos etapas predominantes: la etapa de formación y posteriormente, a temperaturas más altas donde tiene lugar su oxidación. La formación de sólido alcanza su valor máximo a los 350 °C aproximadamente, lo que puede ser explicado por el hecho que es la temperatura de máxima conversión del material, que es principalmente asociado a las descomposiciones de la hemicelulosa y celulosa. El residuo formado inicia a decrecer su masa a la temperatura de 385 °C. Lo cual puede ser atribuido a que el char alcanzado la temperatura de umbral necesaria para su oxidación y su máxima conversión en un valor cercano a los 480 °C, donde posteriormente vuelve a decrecer hasta su valor final.

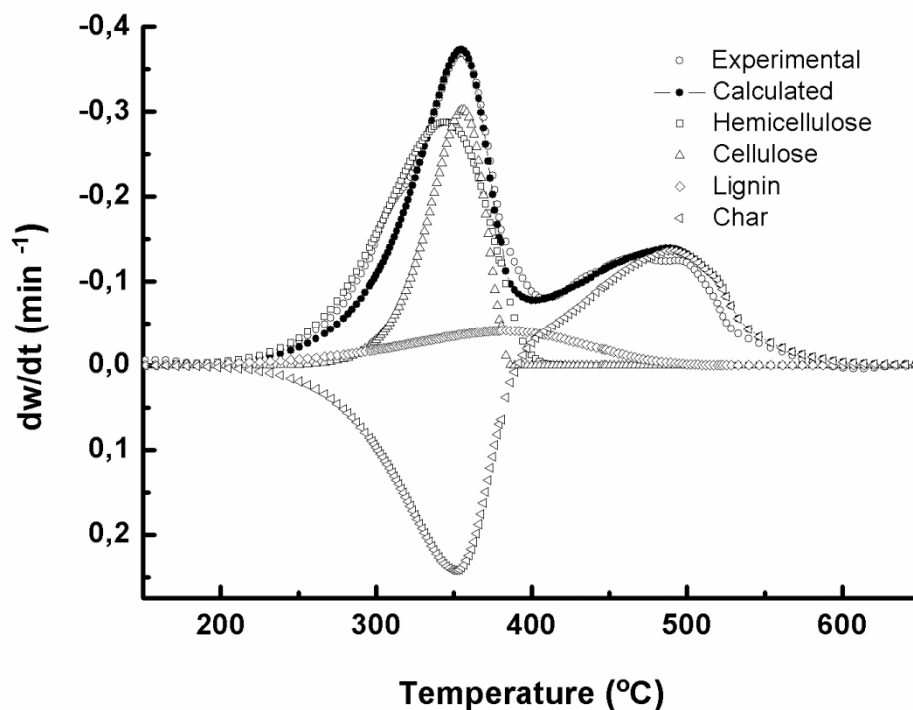


Figura 3.5 Modelación de los termogramas *DTG* para cada de las fracciones considerada en la combustión de *D. cinerea* a una tasa de calentamiento de 40 °C.

3.4. Estudio de torrefacción del *D. cinerea* en un reactor de lecho fijo.

En el estudio se empleó un diseño de experimento factorial 2^2 lo cual dio lugar a cuatro corridas experimentales, donde fue seleccionada la temperatura y el tiempo como variables independientes y el por ciento de sólido torrefacto como variable dependiente. Para el procesamiento de los resultados se empleó el software Minitab como fue descrito en el capítulo anterior.

En la tabla 3.6 y la fig. 3.6 se muestran los resultados de los por ciento sólidos obtenidos para cada experimento de acuerdo a temperatura y tiempo [Temperatura (tiempo)] y la interacción entre los factores tomados de referencia en el estudio.

Tabla 3.6 Resultados de los por ciento sólidos de los experimentos de torrefacción.

Exp.	Sólido (%)	Gases ⁵ (%)
<i>D. cinerea</i>	-	-
250 (60)	89.7	10.3
250(120)	78.3	21.7
290 (60)	56.08	43.92
290(120)	52.52	47.48

Como se puede observar en los resultados expuestos en la tabla 3.6 en el cuarto experimento donde las variables temperatura y tiempo tienen valores superiores, la masa de biomasa alimentada al reactor se reduce en un 47.5%; mientras que para las condiciones menos severas de temperatura y tiempo, solo reacciona un 10% del material. Lo que evidencia y como también se muestra en la fig. 3.6 que el factor temperatura posee mayor influencia sobre la descomposición del material. En los corridas experimentales donde la temperatura tuvo su valor mínimo y se varió el tiempo de experimentación, solo se logra descomponer un 10.3 y 21.7% del material alimentado para el menor y mayor valor respectivamente.

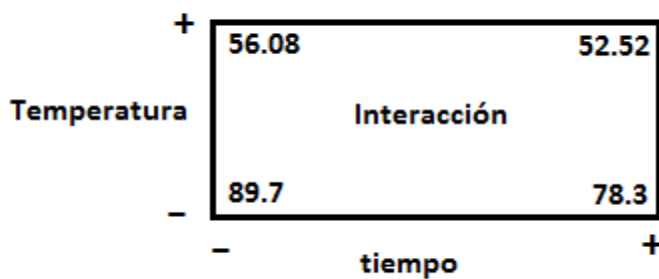


Figura 3.6 Plano frontal de interacción entre los factores en el diseño experimento.

⁵ Por diferencia.

Para fortalecer los criterios previos, los datos fueron procesados estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA). La figura 3.7 muestra los valores del efectos de las dos variables tenidas en cuenta en el estudio y la interacción entre ellas, sobre el por ciento de sólido (ver anexo 3 para más detalles).

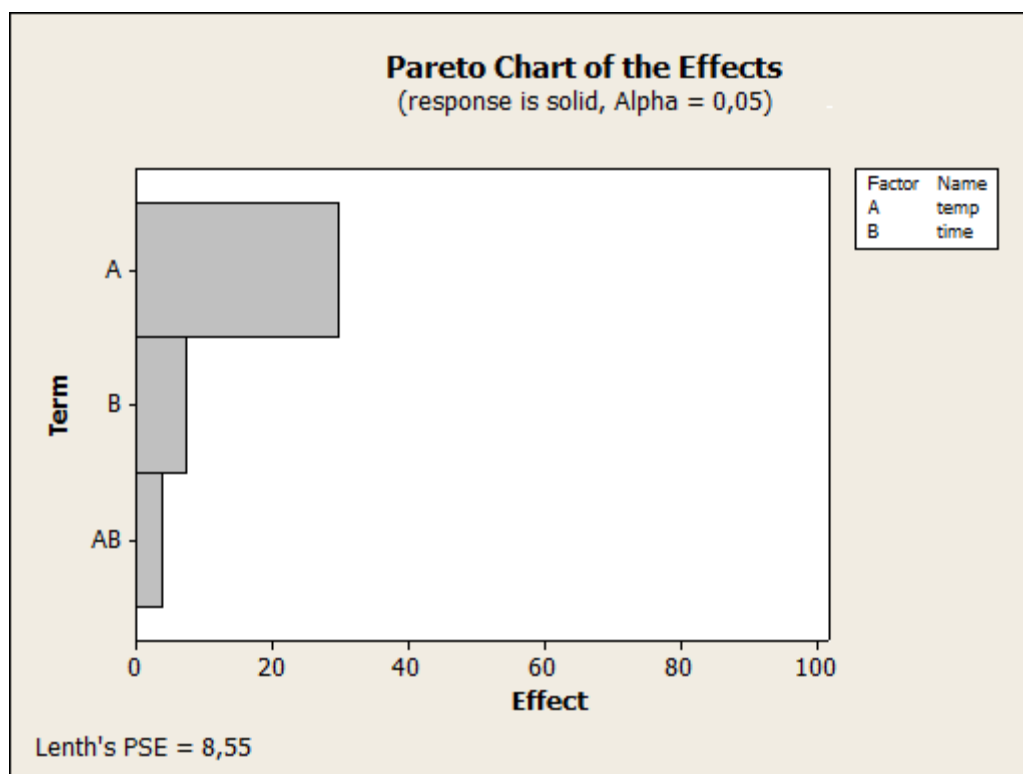


Fig. 3.7 Diagrama Pareto del efecto de los factores temperatura, tiempo y su interacción sobre el rendimiento de sólido.

De esta forma se pudo cuantificar que la temperatura tiene un efecto aproximadamente cuatro veces mayor sobre la descomposición del material con respecto al tiempo, 27.7 y 7.5 respectivamente.

Además, se obtuvo un modelo estadístico lineal el cual se utilizó para realizar un análisis de sensibilidad con las variables estudiadas. La fig. 3.8 muestra el perfil de descomposición del material de acuerdo al modelo obtenido en el estudio estadístico.

A continuación es presentado el modelo estadístico lineal que relaciona el por ciento de sólido con el efecto de la temperatura, el tiempo, así como la influencia de la interacción de estas dos

variables en el proceso de torrefacción en las condiciones experimentales estudiadas (ver anexo 3 y 4):

$$Sol_{tor} = 360.975 - 1.0395 * T - 1.01292 * t + 0.00329 * T * t$$

donde, Sol_{tor} es el porcentaje de sólido torrefacto, T es la temperatura y t es el tiempo.

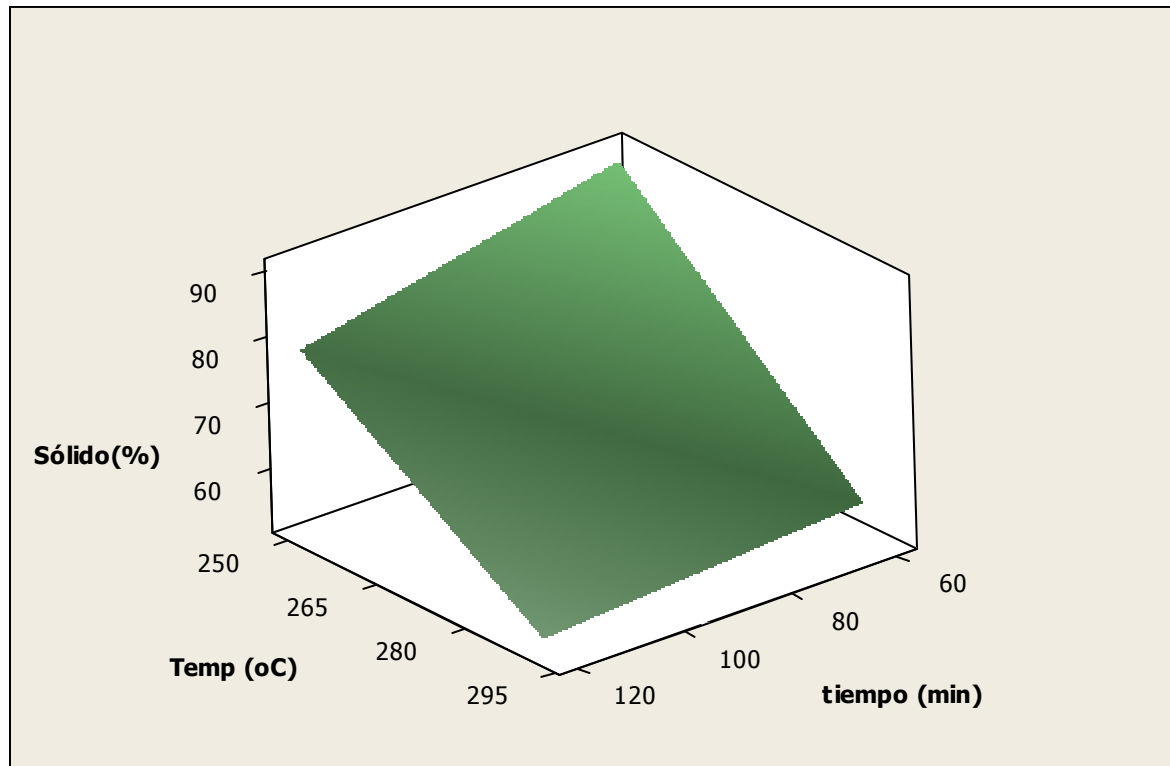


Figura 3.8 Análisis de sensibilidad según el modelo estadístico obtenido en el estudio.

3.4.1. Caracterización del material torrefacto obtenidos en los experimentos.

Con el fin de poder caracterizar los materiales torrefactos obtenidos y poder comparar los valores con los de la biomasa sin modificar, se llevó a cabo los análisis elemental e inmediato a las muestras, así como también la determinación del poder calórico. En la tabla 3.8 que se muestra a continuación se desglosan los valores de carbón, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno.

Tabla 3.8 Análisis elemental de la *D. cinerea* y los productos torrefactos (% Base seca).

Material	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	W (Carbón)
<i>D. cinerea</i>	49.42	6.12	0.79	43.69	1
250 (60)	52.06	6.19	1.61	40.14	0.94
250(120)	52.7	6.05	1.6	39.64	0.83
290 (60)	60.9	5.61	1.88	31.61	0.69
290(120)	62.91	5.3	1.88	29.91	0.67

Con el aumento de la temperatura el por ciento de nitrógeno y carbón en los productos sólidos obtenidos aumenta, mientras que la cantidad de oxígeno y hidrógeno presente disminuye.

La misma tendencia es reportada para el por ciento de nitrógeno en el biochar obtenidos a diferentes temperaturas a partir de astillas de pino, álamo y sauce [96]. Las variaciones del contenido de oxígeno e hidrógeno pueden ser atribuidas a que a estos valores de temperatura una parte de estos elementos presente en el material inicial reacciona para formar agua, la cual puede llegar a hacer hasta 70% de la composición de los gases formados. Sin embargo, solo el dato de por ciento de carbono presente en el material no es suficiente si se quiere hacer un análisis práctico desde el punto de vista energético. Se debe realizar un análisis donde se compare la cantidad presente de carbono en la biomasa original y la biomasa post-torrefacta tomando como referencia una cantidad de biomasa como combustible de partida. Si se considera que la mayor parte combustible de la biomasa es su contenido de carbón y se desea obtener un material que conserve una gran porción de su contenido energético inicial y a la vez el aumento de su densidad energética eliminando masa por concepto de contenido de hidrógeno y oxígeno. Para ello se introdujo los valores de fracción másica de carbono (W).

Como se puede observar en la tabla 3.8 los dos experimentos realizados a 250 °C el valor de fracción másica de carbón es de 0.94 y 0.83 para los tiempos de 60 y 120 minutos respectivamente, con una reducción de la masa total en un 10 y 21%. En cambio para el experimento a 290(60), la masa es reducida aproximadamente en 44% sin embargo lleva

implícito la reducción de 31% del contenido de carbono presente en el material y con ello parte de la energía que puede ser posteriormente aprovechada. Similares resultados son derivados en el experimento de 290(120) donde la fracción másica del carbón tiene un valor de 0.67 y una alta reducción de la masa total. Otros estudios realizados a la temperatura de 400 °C, reportan valores del carbón inicial retenido en el biochar en un rango de 47 al 55% para diversos materiales lignocelulósicos [96].

La figura 3.9 representa el diagrama de Van Krevelen para el *D. cinerea*, materiales torrefacto a diferentes condiciones, carbón, turba y lignito y da una idea de las diferencias en la composición elemental (C, H, O). Se observa que el mayor valor relación porcentual de H:C y O:C pertenece a la biomasa sin tratar y en el extremo contrario a la hulla.

Existe una tendencia por parte del material torrefacto acercarse en cuanto a composición elemental al carbón, en la medida que aumenta la temperatura. Siendo así que, para los experimentos realizados a 290 °C las composiciones elementales de la biomasa tratada poseen características intermedias entre el lignito y la turba, con la ventaja respecto a esta última que presenta menores valores de húmeda, lo cual brinda cierta ventaja energética.

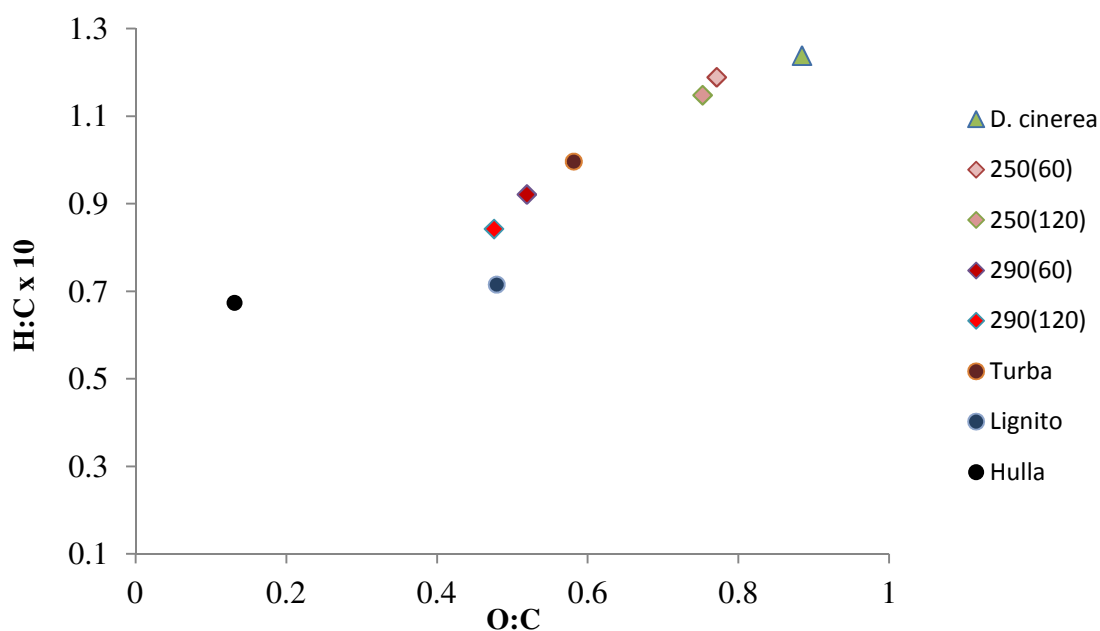


Figura 3.9 Diagrama de Van Krevelen para el *D. cinerea*, biomasa torrefacto a diferentes condiciones, turba [63], lignito [97] y hulla [64].

Además, en la figura 3.9 se corrobora que la biomasa pierde relativamente más oxígeno e hidrógeno que carbón. La principal consecuencia de esto es un aumento de la capacidad calorífica entre un 7.8 a 27.3% de su valor con respecto a la biomasa sin tratar, como se muestra en la tabla 3.9. Los valores de PCS para 290(60) y 290(120) son superiores al de la turba (22.94 MJ kg⁻¹), similar al del lignito (24.63 MJ kg⁻¹) pero aún inferior al de la hulla (33.8 MJ kg⁻¹)⁶

Tabla 3.9 Calor calórico superior del *D. cinerea* y los torrefactos a diferentes condiciones.

Material	PCS ⁷ MJ kg ⁻¹
<i>D. cinerea</i>	19.30
250 (60)	20.80
290(60)	24.09
290 (120)	24.56
250(120)	21.41

Conjuntamente, en el proceso de torrefacción la biomasa es secada por lo que el contenido de húmeda del producto torrefacto generalmente es muy pequeña (alrededor del 3.5%) y además presenta propiedades hidrofóbicas. La principal explicación para esta nueva propiedad es que a través de las reacciones de deshidratación ocurre la destrucción de los grupos OH en la biomasa y el producto torrefacto pierde capacidad para formar puentes de hidrógeno con el agua. Igualmente, otras estructuras insaturadas son formadas en el proceso las cuales son no polares y en cierta medida hidrofóbicas. Al mismo tiempo, dada esta nueva característica trae consigo un material más estable, el cual puede ser conservado por periodos mayores con pocas variaciones de sus propiedades [98].

⁶ PCS para la turba, lignito y la hulla son estimados por el método Channiwala (1992). Se uso los análisis elementales reportados por Cummins et al. (2006), Pipatmanomai et al. (2009) y Schaffe et al. (2009) para la turba, lignito y la hulla respectivamente. *Ver anexo 5.*

⁷ Base seca.

3.4.2. Caracterización termogravimétrica del material torrefacto.

Los materiales torrefactos son sometidos también a un estudio de proceso de termodescomposición en atmósfera inerte y determinados sus principales características de devolatilización con el fin de entender el proceso de descomposición de los nuevos materiales obtenidos con respecto a la biomasa original. La tabla 3.10 muestra los resultados para los tres materiales, *D. cinerea* y los torrefactos a 250 y 290 °C.

Tabla 3.10 Principales características de la devolatilización del *D. cinerea* sin tratar y torrefacto. Velocidad de calentamiento 10 °C min⁻¹.

Material	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	(-dX/dt) _{peak} (mg °C ⁻¹)	X _{peak} (%)	X _{final} (%)
<i>D.cinerea</i>	229	345	0.051	45.9	75.6
250(60)	265	346	0.04	28.9	64.5
290(60)	290	348	0.016	15.3	49.1

Como era de esperarse la temperatura de inicio de degradación (T_{onset}) es superior para los materiales torrefacto y tiene un valor cercano a la temperatura que han sido previamente tratados puesto que por debajo de la misma ha devolatilizado una parte de la biomasa original. La temperatura donde se obtiene los máximos valores de conversión de material (T_{peak}) no varía significativamente para los tres materiales. Para la biomasa tratada a 250 °C la variación del valor de (-dX/dt)_{peak} es menor que el material que ha sido expuesto a condiciones de temperaturas más severas en comparación con el *D. cinerea*. Los por ciento de conversión obtenidos son inversamente proporcional a la temperatura de torrefacción, lo cual se explica porque una parte del material volátil ya fue degradado en dicho proceso.

En la figura 3.10 se exhiben los *DTG* de pérdida de masa en condiciones de una atmósfera inerte y velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ para la biomasa sin tratar y los torrefactos obtenidos a 290 y 250 °C con tiempo de reacción de 60 min.

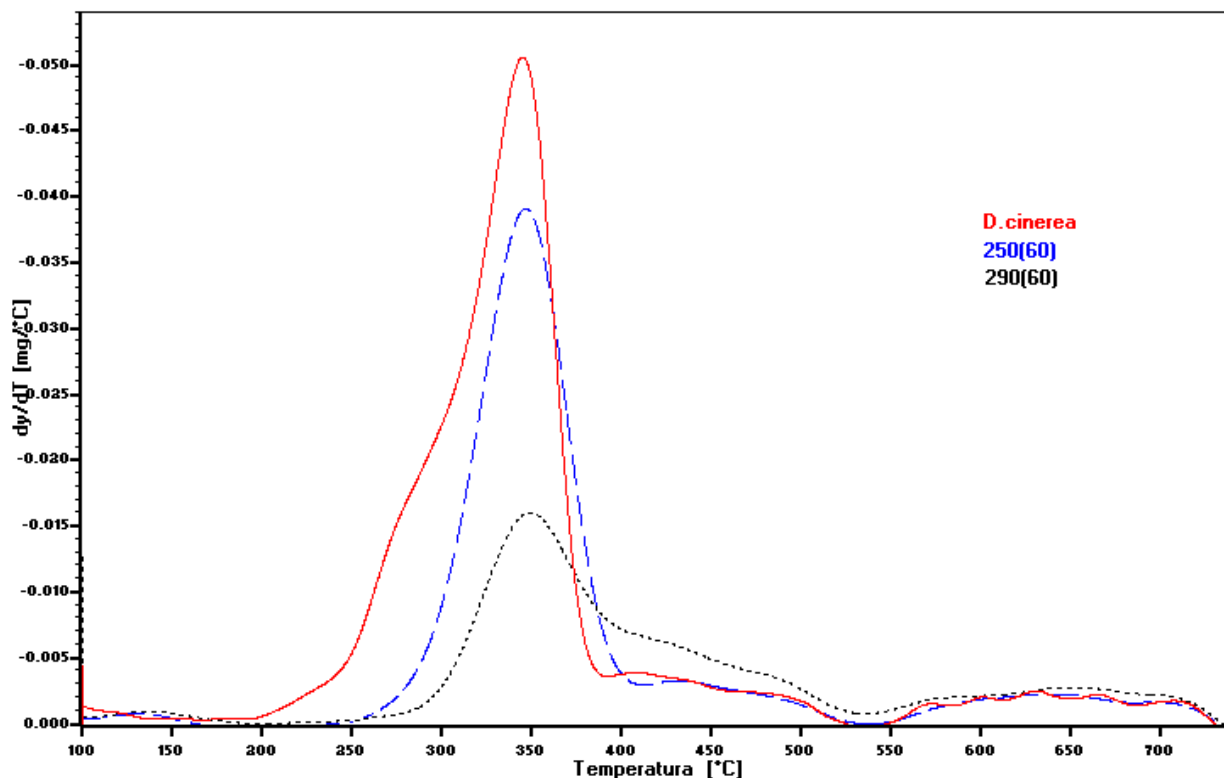


Figura 3.10 Termogramas *DTG* a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera de inerte del *D. cinerea* sin tratar y torrefactos obtenidos a 250 y $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 min.

Como se discutió anteriormente el proceso de degradación de los materiales lignocelulósicos se caracteriza por presentar tres zonas o picos de descomposición, que son generalmente identificados con sus principales pseudocomponentes, hemicelulosa, celulosa y lignina por ese orden. Los cuales pueden ser apreciados en la figura 3.9 para la curva *DTG* correspondiente al *D. cinerea*. Sin embargo, en la misma figura se muestran las curvas de devolatilización de los materiales torrefactos las cuales tienen como características la no presencia del primer pico de descomposición presente en la degradación de la biomasa sin tratar. Esto sugiere que a las temperaturas que ambos materiales han estado expuesto gran parte de la hemicelulosa presente en el *D. cinerea* ha reaccionado. Además, un ligero aumento en el rango de la segunda zona de conversión es notado para el material obtenido a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguramente debido que la temperatura de torrefacción solo ha modificado en menor cuantía la estructura de la celulosa y la lignina, no así con respecto a la biomasa torrefacta a $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde si es apreciable el cambio de la segunda y tercera zona de degradación principalmente para el pico asociado a la

lignina donde se puede apreciar una mayor reactividad por parte de la misma. El aumento en el tercer pico puede ser atribuido a una mayor reactividad de descomposición por parte de la lignina, como consecuencia a modificaciones llevadas en su estructura molecular y a la termodescomposición del material carbonoso formado a partir de la termodescomposición principalmente de la hemicelulosa en el proceso de torrefacción a 290 °C.

Con el fin de corroborar desde el punto de vista matemático lo anteriormente expuesto, se generó la curva *DTG* de descomposición de la celulosa para el *D. cinerea* para esta tasa de calentamiento y para ello se utilizó modelo propuesto (ecuación 3.1). Las tres curvas de descomposición se presentan en la figura 3.11.

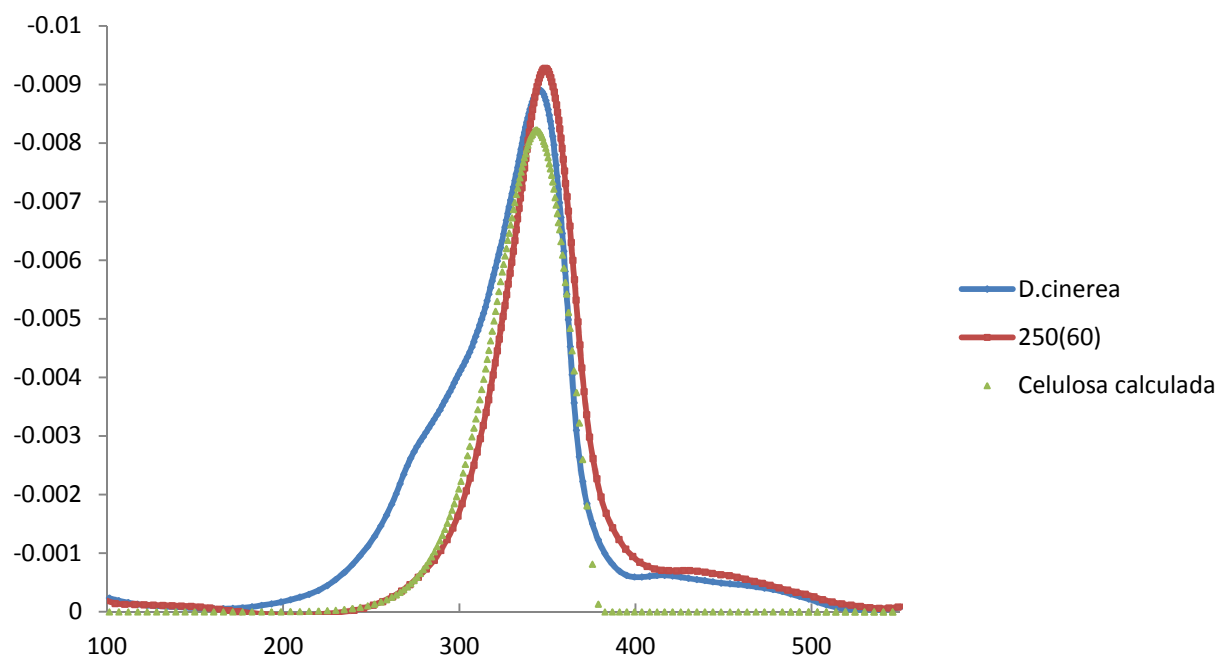


Figura 3.11 Termogramas experimentales *DTG* a 10 °C min⁻¹ del *D. cinerea*, torrefacto a 250(60) y *DTG* calculado para la hemicelulosa por el modelo propuesto.

Como se puede apreciar en la figura 3.10, existe una buena correspondencia en el comportamiento en el proceso de conversión entre la curva de devolatilización calculada para la biomasa sin tratar para la fracción celulosa y el primer pico de degradación del material torrefacto. Lo cual sugiere que a la temperatura de 250 °C la celulosa tiene bajas tasas

devolatilización y el primer pico en el proceso de degradación de la biomasa modificada a 250 °C corresponde en gran medida a la degradación de la celulosa presente en el *D. cinerea*.

3.5. Análisis y simulación de un sistema de torrefacción.

A partir de los datos obtenidos en la caracterización química – física del *D. cinerea* y de los materiales torrefactos y mediante el software ASPEN se simuló como caso de estudio dos variantes para las condiciones de operación 250(60) y las 290(60). La elección se basó en el mayor efecto de la temperatura en el proceso, en detrimento del efecto del factor tiempo en las otras dos alternativas experimentales.

El diagrama del sistema tecnológico del proceso de torrefacción de la simulación en ASPEN es presentado en la fig. 3.12 sobre la base del esquema de bloque propuesto en capítulo 2, fig. 2.5.

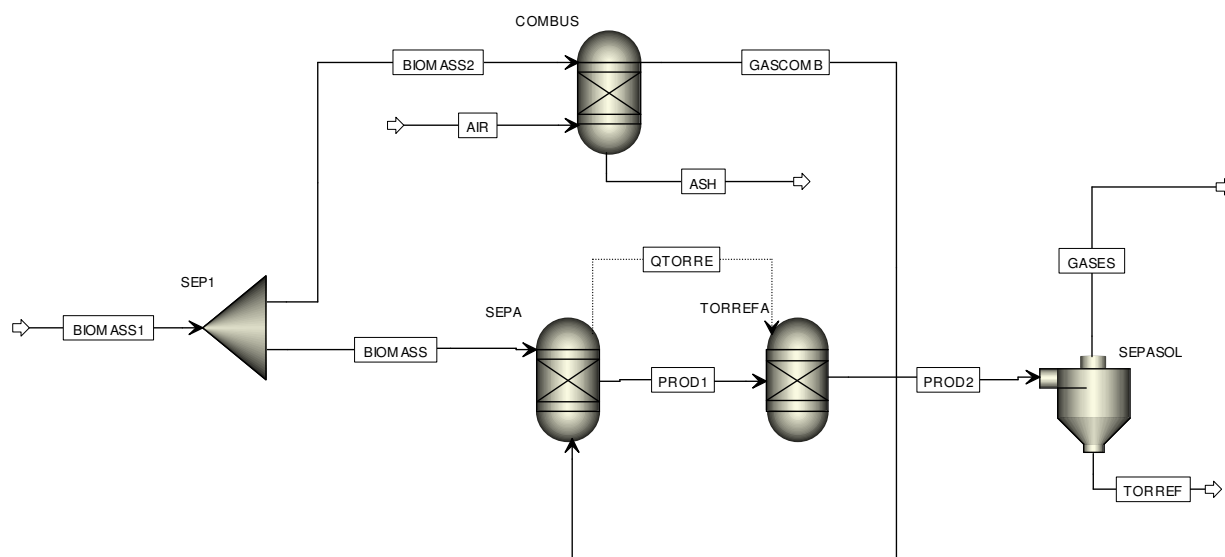


Figura 3.12 Diagrama de flujo de la simulación en ASPEN para el sistema tecnológico considerado en la simulación.

3.5.1. *Balace de materiales y energía del proceso de torrefacción. Caso de estudio de una instalación de generación de electricidad mediante el uso del D. cinerea y material torrefacto como combustible.*

Como base de cálculo se tuvo en cuenta una capacidad de generación eléctrica 19 MW h, la cual se tomó como referencia de acuerdo a los datos del consumo de electricidad del municipio de Sancti Spiritus, en correspondencia con el informe de la Empresa Eléctrica Provincial (*ver anexo 6*). Al mismo tiempo, se seleccionó como tecnología una planta de cogeneración o *CHP (Combined heat and power)* por su siglas en inglés, por ser comercialmente disponible para su aplicación actual y en adecuación con la potencia de generación seleccionada. En los cálculos se utilizó una eficiencia de generación de electricidad 33% del valor calórico inferior *LHV*, reportado por la *International Energy Agency* para este tipo de tecnología [99]. En la tabla 3.11 se muestran los valores de poder calórico inferior y la humedad determinados para la biomasa sin tratar y los materiales torrefactos que son usados en los cálculos.

Como se había hecho mención anteriormente existe una diferencia significativa en el contenido de humedad del *D. cinerea* y los materiales torrefactos, lo cual influye en el balance energético total.

Tabla 3.11 Valores de poder calórico inferior y humedad del *D. cinerea* y los torrefactos.

Biomasa	<i>LHV</i> (MJ kg ⁻¹)	Humedad (%)
<i>D. Cinerea</i>	14.43	19
250(60)	18.76	3.3
290(60)	21.69	3.5

Las figuras 3.13 y 3.14 muestran en forma de esquema los valores de los flujos de materiales para las dos alternativas de torrefacción 250(60) y 290(60) respectivamente. Una ventaja de los sistemas tecnológicos propuestos es que no necesitan fuentes extras de energía (entiéndase combustible fósil), sino que en los cálculos está concebida una parte de la biomasa sea destinada a la generación del calor necesario en el proceso. Lo cual aumenta los beneficios

ambientales por reducción de emisión de gases de efecto invernadero, con respecto si se usa otro combustible de origen fósil.

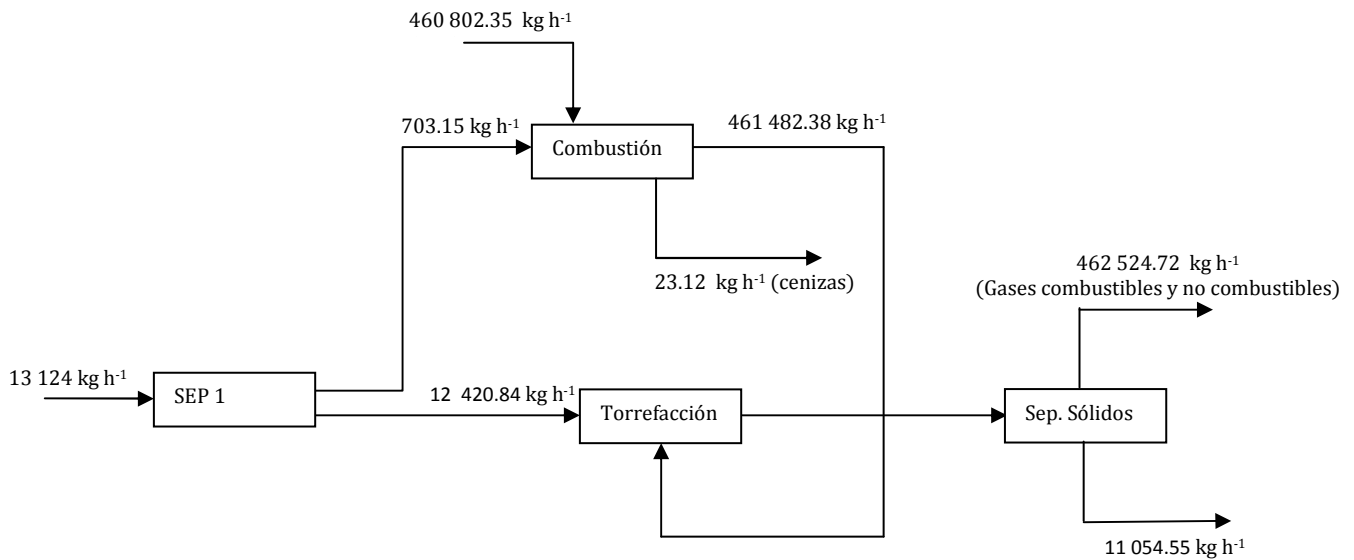


Figura 3.13 Balance de materiales del sistema de torrefacción a 250 °C. Caso de estudio una planta con capacidad para suministrar material torrefacto como combustible a una instalación con una potencia de 19 MWe.

Como se puede apreciar el figura anterior para producir 11054.55 kg h⁻¹ de torrefacto a las condiciones de operación 250(60), es necesario un flujo másico 13124 kg h⁻¹ de *D. cinerea* a una humedad del 19%, del cual un 5.4% es destinado a la unidad de combustión para la generar el calor utilizado en el proceso de torrefacción. Mientras que en las condiciones de 290(60) (fig. 3.12) se producen 9560.55 kg h⁻¹ de un flujo másico inicial de biomasa sin tratar 19 143.21 kg h⁻¹ donde aproximadamente el 89% va a la unidad de torrefacción y la biomasa restante al proceso de combustión. Del balance de masas de ambos sistemas de torrefacción, se puede deducir que para generar una potencia 19 MWe a partir del material torrefacto producido en las condiciones de operación más severas de temperatura es necesario un 45% más de biomasa total al sistema que si se trabaja a la temperatura de 250 °C. Además de

destinarse aproximadamente 3 veces más la cantidad de biomasa a la unidad de combustión para generar el calor necesario en el proceso.

En el caso que se consideró utilizar *D. cinerea* sin tratar, de acuerdo a los valores expuestos en la tabla 3.10 de valor calórico y humedad, haría falta un flujo aproximado de 14 364 kg h⁻¹, es decir un 8,6 % más que la alternativa de torrefacción 250(60).

Las eficiencias del proceso de torrefacción en base masa son calculadas por las ecuación (2.25) donde se obtienen valores de 84 y 50% para las condiciones de menor y mayor temperatura respectivamente.

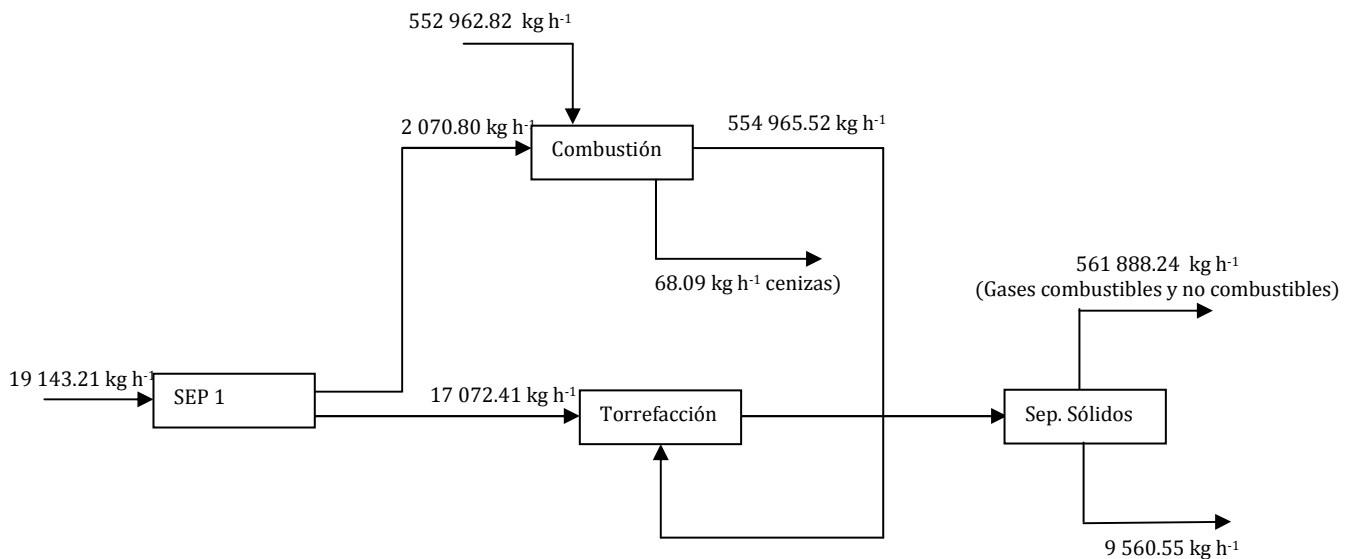


Figura 3.14 Balance de materiales del sistema de torrefacción a 290 °C. Caso de estudio una planta con capacidad para suministrar material torrefacto como combustible a una instalación con una potencia de 19 MWe.

También se realizó el cálculo de los balances de energía neta para ambos sistemas, los cuales se presentan en forma de diagramas en las figuras 3.15 y 3.16.

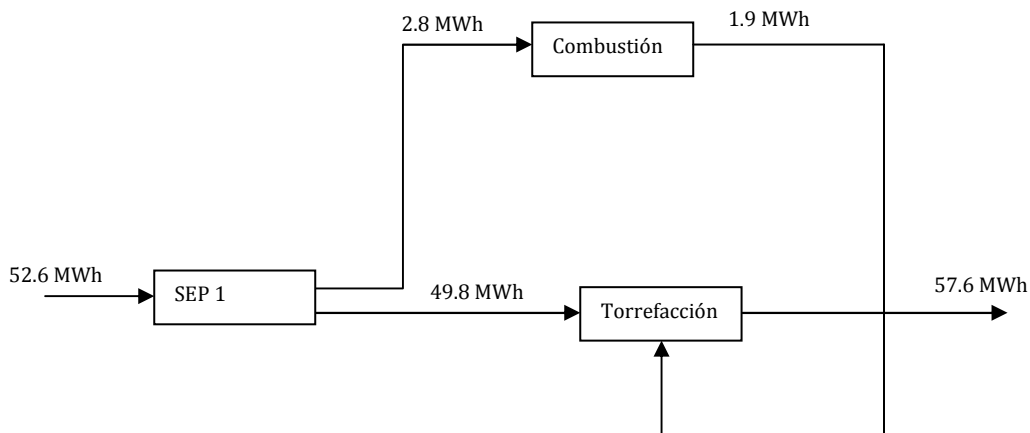


Figura 3.15 Balance de flujo de energía neta en el sistema de torrefacción a 250(60).

Como se puede apreciar en los diagramas 3.13 y 3.14 en la salida de la unidad de combustión para la alternativa 290(60) el valor de energía necesario es aproximadamente 3 veces mayor que cuando se opera a 250 °C, lo cual influye en el balance energético y como se discutió anteriormente hace que sea mayor la cantidad de biomasa destinada con este fin. Igual comportamiento es obtenido en la unidad de torrefacción donde un 37% más de energía es necesaria en el esquema de 290(60) con respecto a la de temperatura de operación más baja.

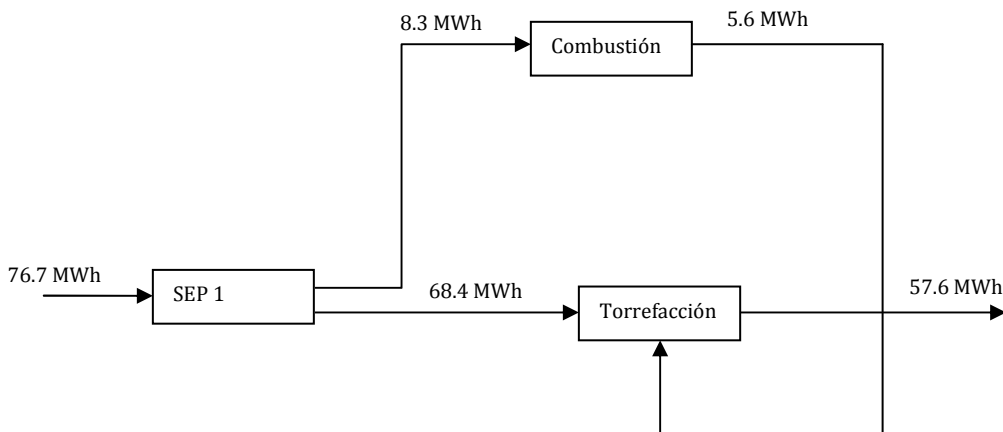


Figura 3.16 Balance de flujo de energía neta en el sistema de torrefacción a 290(60).

En total la energía necesaria para ambos esquemas es de 52.6 y 76.7 MWh y una eficiencia total de 1.06 y 0.7 (ecua. 2.26) para los procesos de 250 y 290 °C respectivamente.

Para las condiciones tecnológicas consideradas de generación de electricidad es necesario un flujo neto de energía de 57.6 MW h a la salida del proceso de torrefacción, independientemente de la temperatura de operación. La temperatura de trabajo marca la diferencia en el proceso de torrefacción para ambas variantes en cuanto a eficiencia másica y energética totales. Los resultados obtenidos muestran una mayor factibilidad energética para la alternativa de torrefacción de menor temperatura de operación estudiada sobre la de condiciones de mayor temperatura.

3.5.2. Beneficios ambientales que podrían considerarse en el empleo del proceso de torrefacción como tratamiento del D. cinerea y su posterior empleo como combustible en una instalación de 19 MWe.

Actualmente el Municipio de Sancti Spiritus consume un aproximado de 13 850 MWh-mes de electricidad. Aunque el sistema eléctrico del municipio está conectado a la red nacional, el territorio dispone de una instalación de grupo electrógenos acoplados a motores de combustión interna con igual capacidad de generación, el cual trabaja con un consumo de 212 g kWh⁻¹ de *fuel oil* principalmente. Aunque, tal instalación no opera de forma permanente, en el año en curso hasta el mes de agosto había consumido un poco más de 6 millones de toneladas de combustibles, lo cual da una tendencia mensual para el año de 756 t al mes.

Por otro lado, si se toma en cuenta el índice emisión de CO₂ reportado por la *U.S. Energy Information Administration (EIA)*⁸ (ver anexo 7) para instalaciones de combustión estacionaria igual a 3.12 kg CO₂ kg⁻¹ _{fuel oil}, solo en el 2011 se habrá liberado por concepto de generación de electricidad 283 mil toneladas de CO₂, con los costos ambientales que esto lleva implicado. Tales efectos pudieran mitigarse en gran medida si en vez de usar un combustible fósil, en la generación de electricidad se empleara material torrefacto como combustible.

⁸ Disponible en <http://www.eia.gov/oiaf/1605/coefficients.html> (21/10/2011)

El material torrefacto empleado como combustible no solo se presenta como una alternativa con ventajas medio ambientales con su contraparte más evidente, los combustibles fósiles, sino que también los cálculos realizados para el sistema de torrefacción a 250 °C, indican un 6% más de eficiencia energética en comparación con la variante de uso directo del *D. Cinerea* como combustible. Lo que demuestra un mejor aprovechamiento energético de la biomasa. Igualmente beneficioso resulta la reducción de un 10% de la masa total para la variante de tratamiento térmico a 250 °C, con un respectivo aumento de la densidad energética, lo cual permite transportar la biomasa desde distancias mayores.

Este aspecto resulta trascendental cuando es necesario proyectar instalaciones de grandes capacidades de generación mediante el empleo de la biomasa como combustible en lugares que no existe una alta concentración del material, lo que trae consigo la reconsideración de los beneficios ambientales, al elevarse los consumos de combustible por transportación.

La tabla 3.12 muestra los valores estimados de las emisiones de los principales gases de efecto invernadero como resultado del transporte del material combustible (*D. cinerea* y torrefacto a 250 y 290 °C) necesario en el esquema tecnológico considerado en el estudio, para una capacidad de generación de 19 GWhe. En los cálculos se han utilizados los indicadores propuestos por Defra (2008) y utilizados en la evaluación del ciclo de vida (*LCA*) de sistemas de generación de bioenergía y biochar para tres alternativas de conversión termoquímica: torrefacción, pirólisis y la gasificación [100]. Además se ha considerado una carga de transporte de 25 toneladas, una distancia total de 70 km total de recorrido, 35 km vehículo con carga y 35 sin carga, con factores de emisiones de 0.895 y 0.689 kg de CO₂ eq por km respectivamente [101].

Tabla 3.12 Valores estimados de las emisiones de los principales gases de efecto invernadero por transportación de las biomásas⁹.

Combustible	t (19 GWhe)	t CO ₂	t CH ₄	t N ₂ O	t CO ₂ eq Total
<i>D.cinerea</i>	108000	239.56	0.46	2.75	1067.52
Torrefacto a 250 °C	79200	175.68	0.34	2.01	782.85
Torrefacto a 290 °C	68400	151.72	0.29	1.74	676.10

Como se observa en la tabla 3.12 existe una tendencia a disminuir los valores de emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O en el transporte del material combustible cuando se considera el tratamiento térmico de la biomasa. En los procesos de torrefacción se logra disminuir el 26 y 36% de las emisiones de CO₂ eq total cuando la biomasa es tratada a 250 y 290 °C, respectivamente. En los casos del CH₄ y N₂O se reducen las emisiones al medio ambiente en un 0.12 y 0.74 t por año cuando se transporta material torrefacto a 250 °C, en comparación con la biomasa sin tratar. Lo cual pudiera parecer no significativo a primera instancia si no se tiene en cuenta el potencial de calentamiento de estos gases (CH₄ y N₂O) de 21 y 298 veces mayor que el CO₂ [102]. En términos de toneladas de CO₂ eq se podrían dejar de emitir por medio de transportación 284 y 391 t al año, en las dos alternativas de torrefacción y condiciones estudiadas.

⁹ Los valores estimados en la tabla 3.12 están referido a 300 días de operación al año.

Conclusiones

La biomasa forestal *D. cinerea* presenta características química-físicas propicias para ser considerada su utilización como fuentes de energía renovable.

La devolatilización del *D. cinerea* se desarrolla a temperaturas menores en comparación a biomazas forestales de la misma clase (madera), sin embargo los principales parámetros de descomposición, velocidad de conversión y fracción de pérdida de masa tienen valores similares.

El modelo cinético propuesto predice simultáneamente con aceptable correspondencia las curvas de descomposición para los procesos de pirolisis y combustión para las tasas de calentamiento estudiada con una desviación menor del 5%.

Los experimentos de torrefacción han demostrado que se puede obtener un material combustible de mayor calidad con propiedades similares al carbón. El material tratado térmicamente a 250 °C por 60 minutos conserva más de 90% del material combustible mientras que se disminuye los contenidos de oxígeno e hidrógeno, lo que trae consigo un aumento de la densidad energética, valor calórico, mayor estabilidad y propiedades hidrofóbicas características importantes en los procesos de termoconversión.

En el esquema tecnológico considerado para la generación de 19 MWe mediante el empleo de material torrefacto como combustible producido a 250 °C, se ha obtenido un rendimiento general energético del 106% respecto al uso directo del *D. cinerea* sin previo tratamiento térmico.

Bibliografía

- [1] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 2002;83:37-46.
- [2] Skodras G, Grammelis P, Basinas P, Kakaras E, Sakellariopoulos G. Pyrolysis and Combustion Characteristics of Biomass and Waste-Derived Feedstock. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006;45:3791-3799.
- [3] Angelini LG, Ceccarini L, Nasso N, Bonari E. Comparison of *Arundo donax* L. and *Miscanthus x giganteus* in a long-term field experiment in Central Italy: Analysis of productive characteristics and energy balance. *Biomass and Bioenergy* 2009;33:635-643.
- [4] Global invasive species database. *Dichrostachys cinerea*. [cited 2008 julio 2008]; Available from: <http://www.issg.org/database/species/ecology.asp?si=161&fr=1&sts=sss>.
- [5] *Dichrostachys cinerea*. [cited 2011 septiembre 2011]; Available from: <http://www.ecured.cu/index.php/Marab%C3%BA>.
- [6] Roig Mesa JT, editor. *Plantas medicinales, aromáticas y venenosas de Cuba*. La Habana: Editorial Ciencia y Técnica; 1974.
- [7] *Organic chemicals from biomass* / edited by Donald L. Wise. Menlo Park, Calif. :: Benjamin/Cummings; 1983.
- [8] Díaz CJG. *Understanding Biomass Pyrolysis Kinetics: Improved Modeling Based on Comprehensive Thermokinetic Analysis*: Universitat Politècnica de Catalunya; 2006.
- [9] Donald L K. Biomass for Renewable Energy and Fuels. In: Editor-in-Chief: Cutler JC, editor. *Encyclopedia of Energy*. New York: Elsevier; 2004. p. 193-212.
- [10] Ayhan D. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 1997;76:431-434.
- [11] Bergman PCA, Boersma AR, Zwart RWR, Kiel JHA. *Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations "BioCoal"*. Netherlands, Energy research Centre of the Netherlands (ECN); 2005.

- [12] Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81:1051-1063.
- [13] Abbas T, Costen P, Kandamby NH, Lockwood FC, Ou JJ. The influence of burner injection mode on pulverized coal and biomass co-fired flames. *Combustion and Flame* 1994;99:617-625.
- [14] Kumar A, Wang L, Dzenis YA, Jones DD, Hanna MA. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy* 2008;32:460-467.
- [15] Khalil RA, Mészáros E, Grønli MG, Várhegyi G, Mohai I, Marosvölgyi B, et al. Thermal analysis of energy crops: Part I: The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2008;81:52-59.
- [16] Ghaly AE, Mansaray kG. Physical and thermochemical properties of rice husk. . *Energy Sources* 1997;19:989-1004.
- [17] de Souza-Santos ML. *Solid Fuels Combustion and Gasification Modeling, Simulation, and Equipment Operation*. New York: State University at Campinas São Paulo, Brazil; 2005.
- [18] D.A T. Biomass cofiring: the technology, the experience, the combustion consequences. *Biomass and Bioenergy* 2000;19:365-384.
- [19] Saidur R, Abdelaziz EA, Demirbas A, Hossain MS, Mekhilef S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15:2262-2289.
- [20] Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel* 2005;84:487-494.
- [21] Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Fuel* 2007;86:1710-1719.
- [22] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 2004;30:219-230
- [23] Pilon G, Lavoie J-M. Characterization of switchgrass char produced in torrefaction and pyrolysis conditions. *BioResources* 2011;Vol 6.
- [24] Gassner M, Marechal F. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy* 2009;33:1587 - 1604.

- [25] Werkelin J, Skrifvars B-J, Zevenhoven M, Holmbom B, Hupa M. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel* 2010;89:481-493.
- [26] Obernberger I, Biedermann F, Widmann W, Riedl R. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy* 1997;12:211-224.
- [27] Conesa FJA. Curso básico de análisis térmico. Alicante 2000.
- [28] Moltó J, Font R, Conesa JA, Martín-Gullón I. Thermogravimetric analysis during the decomposition of cotton fabrics in an inert and air environment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006;76:124-131.
- [29] Sanchez ME, Otero M, Gómez X, Morán A. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy* 2009;34:1622-1627.
- [30] Szabó P, Várhegyi G, Till F, Faix O. Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1996;36:179-190.
- [31] Teng H, Lin H-C, Ho J-A. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1997;36:3974-3977.
- [32] Wang C, Wang F, Yang Q, Liang R. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion. *Biomass and Bioenergy* 2009;33:50-56.
- [33] Gronli MG, Várhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002;41:4201-4208.
- [34] Jeguirim M, Trouvé G. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* 2009;100:4026-4031.
- [35] Bridgwater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 2003;91:87-102.
- [36] Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* 2008;34:47-90.
- [37] Caballero JA, Font R, Esperanza MM. Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1998;47:165-181.

- [38] Freeman ES, Carroll B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *Journal of Physical Chemistry* 1958;62:394-397.
- [39] Horowitz HH, Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry* 1963;35:1464-1468.
- [40] Newkirk AE. Thermogravimetric measurements. *Analytical Chemistry* 1960;32:1558-1563.
- [41] Coats AW, Redfern JP. Kinetic parameters from thermogravimetric data [12]. *Nature* 1964;201:68-69.
- [42] Vachuska J, Voboril M. *Thermochimica Acta* 1971;2:379.
- [43] Friedman HL. *Journal of Polymer Science* 1965;Part C 6:183.
- [44] Caballero JA, Conesa JA. Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2005;73:85-100.
- [45] Orfão JJM, Antunes FJA, Figueiredo JL. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model. *Fuel* 1999;78:349-358.
- [46] Meszaros E, Varhegyi G, Jakab E, Marosvolgyi B. Thermogravimetric and Reaction Kinetic Analysis of Biomass Samples from an Energy Plantation. *Energy & Fuels* 2004;18:497-507.
- [47] Mahanta P, Mohan G, Kumar GP, Kalita P. Determination and comparison of kinetic parameters of low density biomass fuels. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 2009;1:023109-023112.
- [48] Várhegyi G, Grønli MG, Di Blasi C. Effects of Sample Origin, Extraction, and Hot-Water Washing on the Devolatilization Kinetics of Chestnut Wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2004;43:2356-2367.
- [49] Branca C, Albano A, Di Blasi C. Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization. *Thermochimica Acta* 2005;429:133-141.
- [50] Vyazovkin S. Model-free kinetics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2006;83:45-51.
- [51] Vyazovkin S, Dranca I. Activation energies derived from the pre-glass transition annealing peaks. *Thermochimica Acta* 2006;446:140-146.

- [52] Hanzade H-A. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Conversion and Management* 2003;44:155-162.
- [53] McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* 2002;83:47-54.
- [54] Yan W, Hastings JT, Acharjee TC, Coronella CJ, Vásquez VR. Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass†. *Energy & Fuels* 2010;24:4738-4742.
- [55] van der Stelt MJC, Gerhauser H, Kiel JHA, Ptasiński KJ. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:3748-3762.
- [56] Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006;77:35-40.
- [57] Tumuluru JS, Sokhansanj S, Wright CT, Boardman RD. Biomass torrefaction process review and moving bed torrefaction system model development. Idaho, Idaho National Laboratory Biofuels and Renewable Energy Technologies Department & Oak Ridge National Laboratory Bioenergy Resource and Engineering Systems Group; 2010.
- [58] Chen W-H, Kuo P-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* 2010;35:2580-2586.
- [59] Chen W-H, Kuo P-C. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy* 2011;36:803-811.
- [60] Bergman PCA, Boersma AR, Kiel JHA, Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. Torrefaction for entrained flow gasification of biomass. Netherlands, Energy research Centre of the Netherlands (ECN); 2005.
- [61] Yan W, Acharjee TC, Coronella CJ, Vásquez VR. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2009;28:435-440.
- [62] Bridgeman TG, Jones JM, Shield I, Williams PT. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 2008;87:844-856.

- [63] Cummins EJ, McDonnell KP, Ward SM. Dispersion modelling and measurement of emissions from the co-combustion of meat and bone meal with peat in a fluidised bed. *Bioresource Technology* 2006;97:903-913.
- [64] Schaffel N, Mancini M, Szle, k A, Weber R. Mathematical modeling of MILD combustion of pulverized coal. *Combustion and Flame* 2009;156:1771-1784.
- [65] Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2010;2:71-106.
- [66] Mani S. Integrating biomass torrefaction with thermo-chemical conversion processes 2009; Proceedings of the 2009 AIChE Annual Meeting, TN, Nov 8-13.
- [67] Pastorova I, Arisz PW, Boon JJ. Preservation of d-glucose-oligosaccharides in cellulose chars. *Carbohydrate Research* 1993;248:151-165.
- [68] Uslu A, Faaij APC, Bergman PCA. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy* 2008;33:1206-1223.
- [69] Herbert VC. Process Development: from the initial idea to the chemical production plant. ISBN:3-527-31089-4 2005.
- [70] Donolo G, Simon GD, Fermeglia M. Steady state simulation of energy production from biomass by molten carbonate fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006;158:1282-1289.
- [71] Dellepiane D, Bosio B, Arato E. Clean energy from sugarcane waste: feasibility study of an innovative application of bagasse and barbojo. *Journal of Power Sources* 2003;122:47-56.
- [72] de Jong W, Ünal Ö, Andries J, Hein KRG, Spliethoff H. Biomass and fossil fuel conversion by pressurised fluidised bed gasification using hot gas ceramic filters as gas cleaning. *Biomass and Bioenergy* 2003;25:59-83.
- [73] Zheng L, Furimsky E. ASPEN simulation of cogeneration plants. *Energy Conversion and Management* 2003;44:1845-1851.
- [74] Kumar A, Nouredini H, Demirel Y, Jones DD, Hanna MA. Simulation of corn stover and distillers grains gasification with ASPEN PLUS. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 2009;52.

- [75] Brazier DW, Schwartz NV. The effect of heating rate on the thermal degradation of polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science* 1978;22:113-124.
- [76] Savitzky A, Golay MJE. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry* 1964;36:1627-1639.
- [77] Caballero JA, Conesa JA, Font R, Marcilla A. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997;42:159-175.
- [78] Várhegyi G, Antal MJ, Jakab E, Szabó P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997;42:73-87.
- [79] Conesa JA, Marcilla A, Caballero JA, Font R. Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2001;58-59:617-633.
- [80] Gullón IM, Font R, Conesa JA, Jauhiainen J. kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004;72:9-15.
- [81] Moltó J, Font R, Gálvez A, Conesa JA. Pyrolysis and combustion of electronic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009;84:68-78.
- [82] Inc. AT. Getting started modeling processes with solids. Cambridge 2006.
- [83] Chiamonti D, Oasmaa A, Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007;11:1056-1086.
- [84] Moltó Berenguer J. Descomposició tèrmica de residus tèxtils: estudi cinètic i formació de contaminants [Doctoral]. Alicante: Universitat de Alicante; 2007.
- [85] Pereira H. Variability in The Chemical Composition of Plantation Eucalypts (*Eucalyptus Globulus* Labill.). *Wood and Fiber Science* 1988;20:82-90.
- [86] Pedroso DT, Aiello RC, Conti L, Mascia S. Gasificación en un reactor realmente libre de alquitrán. *Centro Azúcar* 2006;33.
- [87] Corinaldesi F. Problematika dei depositi di cenere nella combustione delle biomasse: aspetti teorici e sperimentali. Ancona: Università Politecnica delle Marche; 2008.
- [88] Kumar A, Wang L, Dzenis YA, Jones DD, Hanna MA. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy* 2008;32:460 – 467.

- [89] Ramajo-Escalera B, Espina A, García JR, Sosa-Arno JH, Nebra SA. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochimica Acta* 2006;448:111-116.
- [90] Bilbao R, Mastral JF, Aldea ME, Ceamanos J. The influence of the percentage of oxygen in the atmosphere on the thermal decomposition of lignocellulosic materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997;42:189-202.
- [91] Helsen L, Van den Bulck E. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2000;53:51-79.
- [92] Font R, Conesa JA, Moltó J, Muñoz M. Kinetics of pyrolysis and combustion of pine needles and cones. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009;85:276-286.
- [93] Michael Jerry Antal J, Jakab G VaE. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1995;34.
- [94] Branca C, Di Blasi C. Global Kinetics of Wood Char Devolatilization and Combustion. *Energy & Fuels* 2003;17:1609-1615.
- [95] Di Blasi C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in Energy and Combustion Science* 2009;35:121-140.
- [96] Calvelo Pereira R, Kaal J, Camps Arbestain M, Pardo Lorenzo R, Aitkenhead W, Hedley M, et al. Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. *Organic Geochemistry*.
- [97] Pipatmanomai S, Fungtammasan B, Bhattacharya S. Characteristics and composition of lignites and boiler ashes and their relation to slagging: The case of Mae Moh PCC boilers. *Fuel* 2009;88:116-123.
- [98] Sadaka S, Negi S. Improvements of biomass physical and thermochemical characteristics via torrefaction process. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2009;28:427-434.
- [99] Essentials. IET. Biomass for Power Generation and CHP. 2007; Available from: <http://www.iea.org/techno/essentials3.pdf>.
- [100] Ibarrola R, Shackley S, Hammond J. Pyrolysis biochar systems for recovering biodegradable materials: A life cycle carbon assessment. *Waste Management*.

- [101] Defra. Guidelines to Defra DECC's GHG conversion factors for company reporting: Methodology paper for emission factors 2009: Available from: www.defra.gov.uk.
- [102] Cherubini F, Bird ND, Cowie A, Jungmeier G, Schlamadinger B, Woess-Gallasch S. Energy- and greenhouse gas-based LCA of biofuel and bioenergy systems: Key issues, ranges and recommendations. *Resources, Conservation and Recycling* 2009;53:434-447.

Las palabras aquí escritas solo son una pequeña muestra de agradecimiento a las personas que de una forma u otra más han aportado al desarrollo de este trabajo, sin lo cual hubiera sido imposible realizar:

A mis tutores:

Osvaldo por haberme empujado a este “viaje”.

Prof.ssa Ester por su paciencia, el apoyo infinito que siempre me ha brindado y haber creído en mí, incluso en ocasiones que yo mismo dudaba.

A todos los colegas del departamento por estos tres años, son muchos los nombre sin embargo no puedo dejar de mencionar Andrea y Elio.

A todas las personas del departamento de Ing. Química de la Universidad de Alicante por haberme recibido como uno más dentro de su grupo de trabajo.

A mi familia por ser la mejor, sobran las palabras, ellos lo saben.

A Daylin por ser mi compañía más presente en todo este tiempo y brindarme su amor.

A la Università Politecnica Delle Marche y a su magnífico rector Prof. Marco Pacetti por darme está grandiosa oportunidad de desarrollo profesional.

Anexo 1. Resultados de la evaluación de riesgo del *D. cinerea* como especie invasora.

Disponible en: http://www.hear.org/pier/wra/pacific/dichrostachys_cinerea_htmlwra.htm

Dichrostachys cinerea

RISK ASSESSMENT RESULTS: High risk, score: 16



Australian/New Zealand Weed Risk Assessment adapted for Hawai'i.

Research directed by C. Daehler (UH Botany) with funding from the Kaulunani Urban Forestry Program and US Forest Service

Information on Risk Assessments
Original risk assessment

	<i>Dichrostachys cinerea</i> (<i>Dichrostachys glomerata</i> , sickle bush, <i>Acacia Saint Dominique</i> , aroma, <i>Kalahari Christmas tree</i> , <i>Chinese lantern tree</i>)	Answer	
1.01	Is the species highly domesticated?	y=-3, n=0	n
1.02	Has the species become naturalized where grown?	y=-1, n=-1	y
1.03	Does the species have weedy races?	y=-1, n=-1	n
2.01	Species suited to tropical or subtropical climate(s) (0-low; 1-intermediate; 2-high) – If island is primarily wet habitat, then substitute "wet tropical" for "tropical or subtropical"	See Append 2	2
2.02	Quality of climate match data (0-low; 1-intermediate; 2-high) see appendix 2		2
2.03	Broad climate suitability (environmental versatility)	y=1, n=0	y
2.04	Native or naturalized in regions with tropical or subtropical climates	y=1, n=0	y
2.05	Does the species have a history of repeated introductions outside its natural range? y=-2	?=-1, n=0	y
3.01	Naturalized beyond native range y = 1*multiplier (see Append 2), n= question 2.05		y
3.02	Garden/amenity/disturbance weed y = 1*multiplier (see Append 2)	n=0	y
3.03	Agricultural/forestry/horticultural weed y = 2*multiplier (see Append 2)	n=0	y
3.04	Environmental weed y = 2*multiplier (see Append 2)	n=0	n
3.05	Congeneric weed y = 1*multiplier (see Append 2)	n=0	n
4.01	Produces spines, thorns or burrs	y=1, n=0	y
4.02	Allelopathic	y=1, n=0	n
4.03	Parasitic	y=1, n=0	n
4.04	Unpalatable to grazing animals	y=1, n=-1	n
4.05	Toxic to animals	y=1, n=0	n
4.06	Host for recognized pests and pathogens	y=1, n=0	n
4.07	Causes allergies or is otherwise toxic to humans	y=1, n=0	
4.08	Creates a fire hazard in natural ecosystems	y=1, n=0	n

4.09	Is a shade tolerant plant at some stage of its life cycle	y=1, n=0	
4.1	Tolerates a wide range of soil conditions (or limestone conditions if not a volcanic island)	y=1, n=0	y
4.11	Climbing or smothering growth habit	y=1, n=0	n
4.12	Forms dense thickets	y=1, n=0	y
5.01	Aquatic	y=5, n=0	n
5.02	Grass	y=1, n=0	n
5.03	Nitrogen fixing woody plant	y=1, n=0	y
5.04	Geophyte (herbaceous with underground storage organs -- bulbs, corms, or tubers)	y=1, n=0	n
6.01	Evidence of substantial reproductive failure in native habitat	y=1, n=0	n
6.02	Produces viable seed.	y=1, n=-1	y
6.03	Hybridizes naturally	y=1, n=-1	
6.04	Self-compatible or apomictic	y=1, n=-1	
6.05	Requires specialist pollinators	y=-1, n=0	n
6.06	Reproduction by vegetative fragmentation	y=1, n=-1	y
6.07	Minimum generative time (years) 1 year = 1, 2 or 3 years = 0, 4+ years = -1	See left	
7.01	Propagules likely to be dispersed unintentionally (plants growing in heavily trafficked areas)	y=1, n=-1	y
7.02	Propagules dispersed intentionally by people	y=1, n=-1	y
7.03	Propagules likely to disperse as a produce contaminant	y=1, n=-1	
7.04	Propagules adapted to wind dispersal	y=1, n=-1	n
7.05	Propagules water dispersed	y=1, n=-1	n
7.06	Propagules bird dispersed	y=1, n=-1	n
7.07	Propagules dispersed by other animals (externally)	y=1, n=-1	y
7.08	Propagules survive passage through the gut	y=1, n=-1	y
8.01	Prolific seed production (>1000/m2)	y=1, n=-1	n
8.02	Evidence that a persistent propagule bank is formed (>1 yr)	y=1, n=-1	y
8.03	Well controlled by herbicides	y=-1, n=1	y
8.04	Tolerates, or benefits from, mutilation, cultivation, or fire	y=1, n=-1	y
8.05	Effective natural enemies present locally (e.g. introduced biocontrol agents)	y=-1, n=1	
	Total score:		16

Supporting data:

	Notes	Source
1.0 1	No evidence	
1.0 2	Naturalized in Cuba and Trinidad. - 'In Cuba, forms dense, impenetrable thickets.' "In the Trinidad Valley and the regions surrounding Cienfuegos the tree is unchecked and forms veritable forests on hill land or in areas on which cane growing has been discontinued.'	http://www.hear.org/pier/dicin.htm
1.0 3	8 subspecies and 7 varieties recognized - no evidence of these varieties being weedy.	http://www.ildis.org/LegumeWeb/6.00/taxa/18.shtml
2.0 1	(1)D. cinerea is widely distributed in the seasonally dry tropics of Africa, Asia and Australia. (2)Native range: Africa to India, Southern Thailand and Malesia, Northern Territories of Australia (although may be a naturalized species there per Cowan, 1998).	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://www.hear.org/pier/dicin.htm
2.0 2		
2.0 3	(1)Approximate limits north to south: 32°N to 30°S. Altitude range: 0 - 2000 m (2)It penetrates clear-cut areas far into the rainforest zone. In Malaysia, it occurs in areas with strong seasonal climate, usually on poor, occasionally clayey soils, in brushwood, thickets, hedges, teak forest and grassland. Forms dense hammocks on lateritic soils in Senegal and Sudan, while in India it occurs in dry deciduous forest. It can be an indicator of overgrazing in low rainfall areas.	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://ecocrop.fao.org/
2.0 4	(1)D. cinerea is widely distributed in the seasonally dry tropics of Africa, Asia and Australia. (2)Native range: Africa to India, Southern Thailand and Malesia, Northern Territories of Australia (although may be a naturalized species there per Cowan, 1998).	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://www.hear.org/pier/dicin.htm
2.0 5	List of countries where planted Asia: India, Pakistan Africa: Egypt Caribbean: Cuba, Jamaica North America: USA (Florida)	CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International.
3.0 1	Naturalized in Cuba and Trinidad. - 'In Cuba, forms dense, impenetrable thickets.' "In the Trinidad Valley and the regions surrounding Cienfuegos the tree is unchecked and forms veritable forests on hill land or in areas on which cane growing has been discontinued.'	http://www.hear.org/pier/dicin.htm
3.0 2	(1)'In Cuba, forms dense, impenetrable thickets.' "In the Trinidad Valley and the regions surrounding Cienfuegos the tree is unchecked and forms veritable forests on hill land or in areas on which cane growing has been discontinued.' (2)It forms thickets where overgrazing has prevented veldt fires. (3)It penetrates clear-cut areas far into the rainforest zone. [DISTRUBANCE weed]	(1) http://www.hear.org/pier/dicin.htm (2) http://www.saweb.co.za/botany/garden/species/119.html (3) http://ecocrop.fao.org/
3.0 3	(1)D. cinerea can become an aggressive colonizer, forming impenetrable thickets on badly-managed pasture lands. (2)'Whole	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://www.hear.org/pier/dicin.htm (3)Holm et al. 1977. Geographic atlas of World Weeds. (4)Kudela, M. (1978) Chemical control of

	farms in central Cuba have been rendered useless by this foreign nuisance without any effort being made to check the curse and that good farm land is being abandoned in disgust'. (3)Serious weed in South Africa, Principle weed in Ghana, Cuba (4)forms a dense understorey in plantations of Eucalyptus and Pinus spp.	Dichrostachys glomerata in Cuba. (Foreign Title: Exterminacion quimica del marabu, Dichrostachys glomerata (Forsk.) Macbride, en Cuba.) Silvaeicultura Tropica et Subtropica, 1978, No. 6, pp. 71-78, 8 ref.
3.0 4	Disturbance weed	
3.0 5	AB: This spiny shrub up to 4 m high, introduced from E. Africa a century ago, covers about 10% of Cuba and also forms a dense understorey in plantations of Eucalyptus and Pinus spp. Control trials with esters of 2,4,5-T or 2,4,5-t + 2,4-D were made on an infested afforestation site in Matanzas province in 1971-73. The best season for foliar spraying (at 4-6 litres/ha) was Oct./Nov., after the end of the wet season. A second spraying not less than 2 months later is recommended to control new seedlings. In eucalypt plantations, good control was obtained by spraying freshly cut stumps, or basal bark, with 4-5% 2,4,5-T esters in diesel oil. [Dichrostachys glomerata is a SYNONYM for D. cinerea]	Kudela, M. (1978) Chemical control of Dichrostachys glomerata in Cuba. (Foreign Title: Exterminacion quimica del marabu, Dichrostachys glomerata (Forsk.) Macbride, en Cuba.) Silvaeicultura Tropica et Subtropica, 1978, No. 6, pp. 71-78, 8 ref.
4.0 1	(1)D. cinerea is a highly variable thorny shrub or small tree, widely distributed in the seasonally dry tropics of Africa, Asia and Australia (2)In the early stages of the formation of these forests the tree forms thickets quite impenetrable on account of the density and the abundance of long, stiff, sharp thorns.	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://www.hear.org/pier/dicin.htm
4.0 2	No evidence	
4.0 3	No evidence	
4.0 4	'... suitable for use in silvopastoral systems and is a popular fodder tree.'	CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International.
4.0 5	(1)Probably not '... suitable for use in silvopastoral systems and is a popular fodder tree.' (2)AB: Six male Barbari goats were fed exclusively on D. cinerea foliage (leaves and tender twigs) having CP, NDF and lignin contents of 13.13, 74.29 and 10.89%, respectively. The voluntary intake of DM, DCP and TDN was 96.40, 5.72 and 59.12 g/kg W0.75, respectively. The digestibility coefficients of DM, OM, CP, ether extract, CF and NFE were 63.23, 64.86, 45.19, 23.50, 73.84 and 64.14%, respectively. The DCP and TDW contents of the fodder were 5.93 and 61.39%, respectively, suggesting that D. cinerea foliage is satisfactory for supporting goats in semiarid areas.	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2)ET: Chemical composition, uptake and apparent digestibility of Dichrostachys cinerea (brij-babul) foliage in goats. AU: Sharma, K.; Nawab Singh; Ogra, J. L. SO: Range Management and Agroforestry, 1990, Vol.11, No.2, pp.217-220, 4 ref.
4.0 6	(1)Pests recorded Insect pests: Ctenoplosia albostrata [1] Kerria lacca (2)The following 3 fungi were listed to be associated with D. cinerea: Endothiella natalensis: South Africa - 6865 Mycosphaerella dichrostachydis: Zimbabwe - 8318 Ravenelia deformis: India - 37907	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://nt.ars-grin.gov/fungalatabases/all/FindRecOneFungusFrame.cfm

	Did not find any of the above to be recognized pests.	
4.0 7	(1)Dichrostachys spp.; Marabou Thorn The spines of some African species are said to produce irritant or poisonous effects if they penetrate the skin (Irvine 1961, Watt and Breyer-Brandwijk 1962). (2)Fruit and seeds are edible.	(1) http://bodd.cf.ac.uk/index.html (2) http://ecocrop.fao.org/
4.0 8	(1) It is resistant to frost, drought and fire. (2) suggested to be used to build a fire break belt	(1) CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://www.virtualcentre.org/en/dec/toolbox/Tech/4tech.htm
4.0 9	(1)Tolerates shade (2)Light intensity - very bright to clear skies [no shade] [conflicting information]	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://ecocrop.fao.org/
4.1	Soil texture: light; medium; heavy - Soil drainage: free; seasonally waterlogged - Soil reaction: acid; neutral - Special soil tolerances: saline; infertile	CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International.
4.1 1	Not climbing.	http://www.ildis.org/LegumeWeb/6.00/taxa/18.shtml
4.1 2	(1)D. cinerea can become an aggressive colonizer, forming impenetrable thickets on badly-managed pasture lands. (2)In Cuba, forms dense, impenetrable thickets. In the early stages of the formation of these forests the tree forms thickets quite impenetrable on account of the density and the abundance of long, stiff, sharp thorns.	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://www.hear.org/pier/dicin.htm
5.0 1	Terrestrial	CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International.
5.0 2	D. cinerea is a highly variable thorny shrub or small tree ... has the ability to fix nitrogen.	CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International.
5.0 3	D. cinerea is a highly variable thorny shrub or small tree ... has the ability to fix nitrogen.	CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International.
5.0 4	D. cinerea is a highly variable thorny shrub or small tree ... has the ability to fix nitrogen.	CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International.
6.0 1	No evidence	http://www.hear.org/pier/dicin.htm
6.0 2	Propagation: Seed, suckers.	http://www.hear.org/pier/dicin.htm
6.0 3	No evidence	
6.0 4	Don't know	

6.0 5	(1)Dichrostachys cinerea (Mimosoideae) a common shrub in peninsular India had inflorescence with pink neuter flowers at distal and functional yellow flowers at the apical end. These pink neuter flowers change colour to white on senescence. This study investigates the role of attractive pink neuter flowers on the male/female reproductive success of the species and its influence on pollinator behaviour. Dichrostachys cinerea was mainly pollinated by <i>Xylocopa pubescens</i> . The pollinators were exposed to plants with and without neuter flowers. Results showed that removal of the neuter had a strong effect on pollinator choice. The visitation rate was higher in controls compared to the experimental plants. Poor visitation did not depress the fecundity. The colour change in these flowers from pink to white on senescence also promotes male reproductive success by directing the pollinators to the right flowers. It is suggested that increasing male reproductive success could be the function of investment in such attracti	(1)M. Soubadra Devy, Madras Christian College, tambaram, Chennai 600 059, India (1999) Abstract 4212 from Intl. Bot. Congress 1999 ATTRACTIVE NEUTER FLOWERS AND ITS COLOUR CHANGE IN DICHROSTACHYS CINEREA (MIMOSOIDEAE): A MEANS TO INCREASE MALE REPRODUCTIVE SUCCESS http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/ibc99/ibc/abstracts/listen/abstracts/4212.html (2) http://ecocrop.fao.org/
6.0 6	(1)It is easy to propagate from seed or suckers ... (2)From these centers the tree spreads in all directions by means of the advancing horizontal root system and by means of the seeds.	(1)CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://www.hear.org/pier/dicin.htm
6.0 7	Don't know	
7.0 1	'Probably yes- 'The distribution of the tree is probably effected in part by cattle carrying seeds in the hoofs when driven or transported over the island ...'	http://www.hear.org/pier/dicin.htm
7.0 2	It is used as an ornamental in Thailand, and in Africa it is used medicinally.	CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International.
7.0 3	Economic importance: Weed: HI; potential seed contaminant (fide Noxious = Weed [generic statement for all plants on HI noxious weed list]	http://indaba.iucn.org/archives/aliens-l/WWWmsgs/April99-Feb2000/00000652.htm
7.0 4	(1)The distribution of the tree is probably effected in part by cattle carrying seeds in the hoofs when driven or transported over the island. Cattle also greatly relish the seeds, and it is possible that they are capable of germination after passing through the animal. (2) '... Dichrostachys cinerea seeds are impermeable to water and do not germinate readily.... Seeds ingested by herbivorous browsers such as nyala, became permeable....'	(1) http://www.hear.org/pier/dicin.htm (2)TI: The role of natural agents in the removal of coat-imposed dormancy in <i>Dichrostachys cinerea</i> (L.) Wight et Arn. seeds. AU: Van-Staden-J; Kelly-K-M; Bell-W-E SO: Plant-Growth-Regulation. 1994; 14 (1) 51-59.. PY: 1994
7.0 5	(1)The distribution of the tree is probably effected in part by cattle carrying seeds in the hoofs when driven or transported over the island. Cattle also greatly relish the seeds, and it is possible that they are capable of germination after passing through the animal. (2) '... Dichrostachys cinerea seeds are impermeable to water and do not germinate readily.... Seeds ingested by herbivorous browsers such as nyala, became permeable....'	(1) http://www.hear.org/pier/dicin.htm (2)TI: The role of natural agents in the removal of coat-imposed dormancy in <i>Dichrostachys cinerea</i> (L.) Wight et Arn. seeds. AU: Van-Staden-J; Kelly-K-M; Bell-W-E SO: Plant-Growth-Regulation. 1994; 14 (1) 51-59.. PY: 1994

7.0 6	(1)The distribution of the tree is probably effected in part by cattle carrying seeds in the hoofs when driven or transported over the island. Cattle also greatly relish the seeds, and it is possible that they are capable of germination after passing through the animal. (2) '... Dichrostachys cinerea seeds are impermeable to water and do not germinate readily.... Seeds ingested by herbivorous browsers such as nyala, became permeable....'	(1) http://www.hear.org/pier/dicin.htm (2)TI: The role of natural agents in the removal of coat-imposed dormancy in <i>Dichrostachys cinerea</i> (L.) Wight et Arn. seeds. AU: Van-Staden-J; Kelly-K-M; Bell-W-E SO: Plant-Growth-Regulation. 1994; 14 (1) 51-59.. PY: 1994
7.0 7	(1)The distribution of the tree is probably effected in part by cattle carrying seeds in the hoofs when driven or transported over the island. Cattle also greatly relish the seeds, and it is possible that they are capable of germination after passing through the animal. (2) '... Dichrostachys cinerea seeds are impermeable to water and do not germinate readily.... Seeds ingested by herbivorous browsers such as nyala, became permeable....'	(1) http://www.hear.org/pier/dicin.htm (2)TI: The role of natural agents in the removal of coat-imposed dormancy in <i>Dichrostachys cinerea</i> (L.) Wight et Arn. seeds. AU: Van-Staden-J; Kelly-K-M; Bell-W-E SO: Plant-Growth-Regulation. 1994; 14 (1) 51-59.. PY: 1994
7.0 8	(1)The distribution of the tree is probably effected in part by cattle carrying seeds in the hoofs when driven or transported over the island. Cattle also greatly relish the seeds, and it is possible that they are capable of germination after passing through the animal. (2) '... Dichrostachys cinerea seeds are impermeable to water and do not germinate readily.... Seeds ingested by herbivorous browsers such as nyala, became permeable....' (3)Giraffe, buffalo, kudu, impala and Nyala eat the pods.	(1) http://www.hear.org/pier/dicin.htm (2)TI: The role of natural agents in the removal of coat-imposed dormancy in <i>Dichrostachys cinerea</i> (L.) Wight et Arn. seeds. AU: Van-Staden-J; Kelly-K-M; Bell-W-E SO: Plant-Growth-Regulation. 1994; 14 (1) 51-59.. PY: 1994
8.0 1	seeds relatively large. Pod narrowly oblong, variously curved and/or coiled, 5-7 cm long, 8-15 mm wide, blackish, glabrous. Seeds biconvex, elliptic to subcircular, 4 mm long, 2-4 mm wide, pale tan, glossy; pleurogram elliptic." [pods in clusters w/ no more than ~100 seeds per cluster but clusters are sparse on branches; see photo http://www.hear.org/pier/images/dicinp14.jpg ; unlikely to have > 1000 /m2]	http://www.hear.org/pier/dicin.htm
8.0 2	'... We determined seed mass, seed shape ratio and the variance in seed dimensions (based on axiometric dimensions) in relation to depth of burial for three common spinescent savanna trees/shrubs, <i>Acacia nilotica</i> , <i>A. tortilis</i> and <i>Dichrostachys cinerea</i> . These species are hard-seeded and form at least short-term persistent (1-5 years) soil seed banks. ...'	TI: Variations in seed size shape in relation to depth of burial in the soil and predispersal predation in <i>Acacia nilotica</i> , <i>A. tortilis</i> and <i>Dichrostachys cinerea</i> . AU: Garner-R-D; Witkowski-E-T-F SO: South-African-Journal-of-Botany. Dec., 1997; 63 (6) 371-377.. PY: 1997
8.0 3	The results of 3 trials in which herbicides were applied aerially to control bush on severely-infested natural grassland in Mozambique, are reported. <i>Acacia nilotica</i> , <i>A. borleae</i> and <i>Dichrostachys cinerea</i> were killed by a mixture of 2,4-D and 2,4,5-T at 1.8 kg/ha, by 2,4,5-T alone at 1.8 kg/ha and by Silvex (fenoprop) at 0.5 kg/ha;...	Almeida, F. S. de (1974) Bush control in grassland by aerial spraying. Proceedings of the Grassland Society of Southern Africa., 1974, No. Volume 9, pp. 73-76

8.0 4	(1) Coppices well. It is resistant to frost, drought and fire. (2) In addition there are supporting roots at an acute angle to the tap root and frequently many fibrous roots. The lateral or horizontal roots may lie at varying depths but are usually only a few inches below the surface of the ground. It is these roots that make eradication difficult. If the parent tree is cut down, these roots at once sprout profusely. If their removal is attempted, any small section left in the soil immediately develops fibrous roots and produces shoots. (3) Can spread by root sprouts and be invasive	(1) CAB International, 2000. Forestry Compendium Global Module. Wallingford, UK: CAB International. (2) http://www.hear.org/pier/dicin.htm (3) http://gecko.gc.maricopa.edu/glendalelibrary/GLIS%20Dichrostachys%20cinerea.htm
8.0 5	Don't know	

Pacific Island Ecosystems at Risk (PIER)

Information on Risk Assessments

Recommendations are based on the following scores:

Less than 1, accept the plant for import (Australia) or species likely to be of low risk (Pacific and

Florida (U.S.)). Greater than 6, reject the plant for import (Australia) or species likely to be of high risk (Pacific and Florida (U.S.)).

From 1 to 6, the plant requires further evaluation.

Some of the Australian risk assessments may show "reject" with an indicated score of 6. However, the score may actually be more than 6 but less than 7, or the environmental or agricultural scores may be greater than 6, leading to this recommendation. Pacific and Florida (U.S.) risk assessments with scores between 1 and 6 are subject to a second screen to determine a recommendation.

What do the risk assessment scores mean and how should they be interpreted?

The AQIS Import Risk Analysis Process and the Hawai'i and Florida (U.S.) Weed Risk Assessment Protocols are based on information on the biology of the species obtained from scientific literature and other documented sources. They predict likely invasiveness of the species in Australia, in Hawaii and the high islands of the Pacific, and in the State of Florida (U.S.). They are NOT a field evaluation of the current distribution and current impact of the species in Australia, Hawai'i and the Pacific islands, or Florida and the continental U.S.

A rating of "accept" or "low risk" indicates that the plant has a low probability of becoming a serious pest. A rating of "reject" or "high risk" indicates that the species poses a high risk of becoming a serious pest. A rating of "evaluate" indicates an inconclusive result or lack of information that would warrant continued observation and evaluation.

Risk assessments are predictive tools that are based on the best information available at the time. While they usually give a good indication as to whether or not a species is likely to be invasive, they cannot predict the behavior of a species under all circumstances. In particular, caution should be exercised in introducing any species that naturalize or are known to be invasive elsewhere.

The Hawaii Weed Risk Assessment Protocol is meant to be a proactive tool for reducing invasive plant problems in Hawaii and on other Pacific Islands.

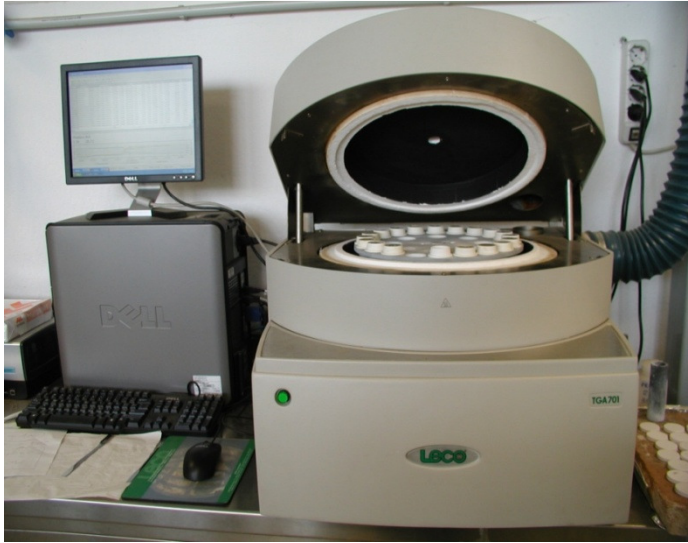
Anexo 2. Instrumentos utilizados en la caracterización química – física y termogravimétrica del *D. cinerea*.



Molino Retsch SM2000 utilizado para la trituración del material a 1mm tamaño de partícula (CEN/TS 14780).



Estufa utilizada para determinar la humedad del material a 105°C por 24 horas (CEN/TS 14774).



TGA Leco 701 utilizado para determinar cenizas, humedad de corrección y sustancia volátiles (CEN/TS 15148).



Bomba calorimétrica (IKA WERKER KV 500) para determinar poder calórico superior (CEN/TS 14918).



PerkinElmer 2400 CHNO/S para determinar análisis elemental (C, H, N) (CEN/TS 15104).



PerkinElmer Optima 2100 DV para determinar otros elemento químicos por espectrometría de emisión óptica (CEN/TS 15297).



Syba IF 2000F instrumento utilizado para determinar la fusividad de las cenizas (CEN/TS 15404-1).

Anexo 3. Resultados del análisis de varianza (ANOVA) aplicado al diseño de experimento.

Full Factorial Design

Factors: 2 Base Design: 2; 4
 Runs: 12 Replicates: 3
 Blocks: 1 Center pts (total): 0

All terms are free from aliasing.

Factorial Fit: solid versus temp; time

Estimated Effects and Coefficients for solid (coded units)

Term	Effect	SE		T	P
		Coef	Coef		
Constant		69,14	0	*	*
temp	-29,73	-14,86	0	*	*
time	-7,45	-3,73	0	*	*
temp*time	3,95	1,98	0	*	*

S = 0 PRESS = 0
 R-Sq = 100,00% R-Sq(pred) = 100,00% R-Sq(adj) = 100,00%

Analysis of Variance for solid (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	2818,13	2818,13	1409,06	*	*
temp	1	2651,62	2651,62	2651,62	*	*
time	1	166,51	166,51	166,51	*	*
2-Way Interactions	1	46,81	46,81	46,81	*	*
temp*time	1	46,81	46,81	46,81	*	*
Residual Error	8	0,00	0,00	0,00		
Pure Error	8	0,00	0,00	0,00		
Total	11	2864,93				

Estimated Coefficients for solid using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	360,975
temp	-1,03950
time	-1,01292
temp*time	0,00329167

Least Squares Means for solid

	Mean	SE Mean
temp		
250	84,00	0,000000
290	54,27	0,000000

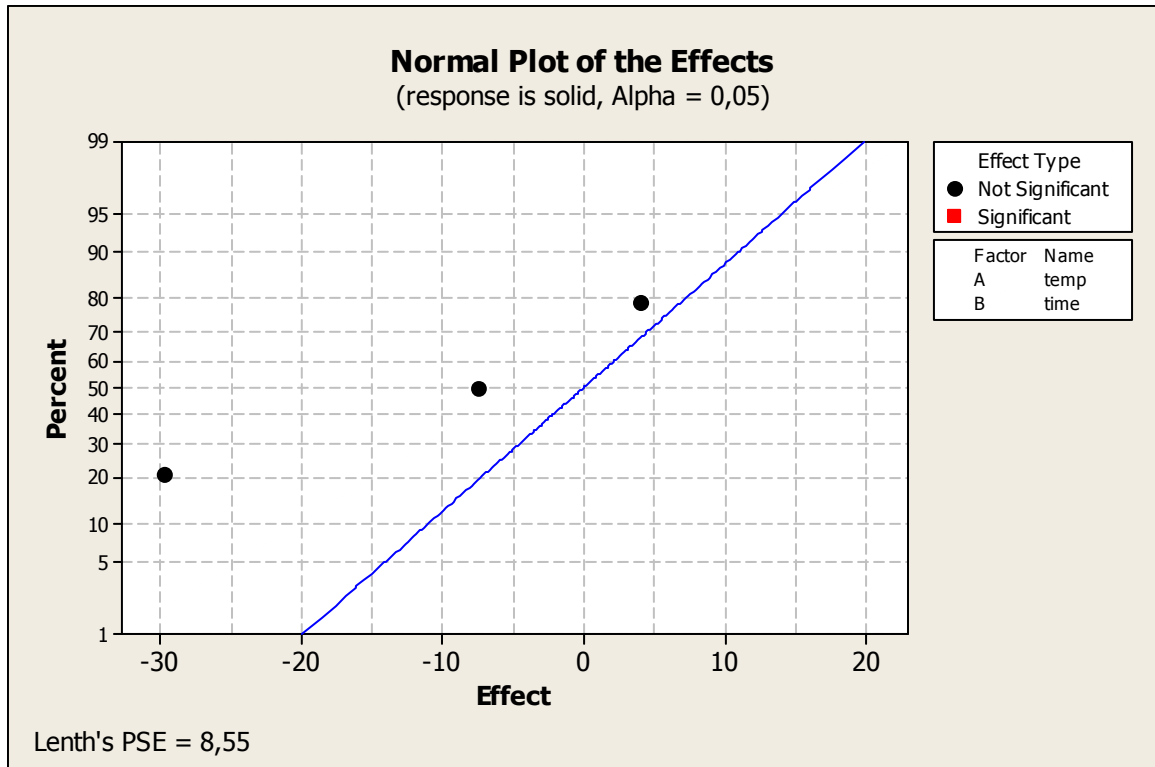
time			
60	72,86	0,000000	
120	65,41	0,000000	
temp*time			
250 60	89,70	0,000000	
290 60	56,02	0,000000	
250 120	78,30	0,000000	
290 120	52,52	0,000000	

Predicted Response for New Design Points Using Model for solid

Point	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
1	56,0200	0,0000	(56,0200; 56,0200)	(56,0200; 56,0200)
2	78,3000	0,0000	(78,3000; 78,3000)	(78,3000; 78,3000)
3	52,5200	0,0000	(52,5200; 52,5200)	(52,5200; 52,5200)
4	89,7000	0,0000	(89,7000; 89,7000)	(89,7000; 89,7000)
5	89,7000	0,0000	(89,7000; 89,7000)	(89,7000; 89,7000)
6	52,5200	0,0000	(52,5200; 52,5200)	(52,5200; 52,5200)
7	78,3000	0,0000	(78,3000; 78,3000)	(78,3000; 78,3000)
8	52,5200	0,0000	(52,5200; 52,5200)	(52,5200; 52,5200)
9	56,0200	0,0000	(56,0200; 56,0200)	(56,0200; 56,0200)
10	89,7000	0,0000	(89,7000; 89,7000)	(89,7000; 89,7000)
11	78,3000	0,0000	(78,3000; 78,3000)	(78,3000; 78,3000)
12	56,0200	0,0000	(56,0200; 56,0200)	(56,0200; 56,0200)

Values of Predictors for New Observations

New Obs	temp	time
1	290	60
2	250	120
3	290	120
4	250	60
5	250	60
6	290	120
7	250	120
8	290	120
9	290	60
10	250	60
11	250	120
12	290	60



Nota: Minitab utiliza PSE para identificar los efectos importantes en el gráfico de probabilidad normal de los efectos en el término de error tiene cero grados de libertad.

Anexo 4. Resultados del análisis de sensibilidad según el modelo estadístico obtenido del diseño experimental factorial.

		X(Temperatura)									
		250	255	260	265	270	275	280	285	290	295
Y (tiempo)	30	95,40	90,70	85,99	81,29	76,58	71,88	67,18	62,47	57,77	53,07
	40	93,50	88,96	84,42	79,88	75,34	70,80	66,26	61,73	57,19	52,65
	50	91,60	87,23	82,85	78,48	74,10	69,73	65,35	60,98	56,60	52,23
	60	89,70	85,49	81,28	77,07	72,86	68,65	64,44	60,23	56,02	51,81
	70	87,80	83,75	79,71	75,66	71,62	67,57	63,53	59,48	55,44	51,39
	80	85,90	82,02	78,14	74,26	70,38	66,50	62,61	58,73	54,85	50,97
	90	84,00	80,28	76,57	72,85	69,13	65,42	61,70	57,99	54,27	50,55
	100	82,10	78,55	75,00	71,44	67,89	64,34	60,79	57,24	53,69	50,13
	110	80,20	76,81	73,43	70,04	66,65	63,26	59,88	56,49	53,10	49,72
	120	78,30	75,08	71,85	68,63	65,41	62,19	58,96	55,74	52,52	49,30

Anexo 5. Análisis elementales de la turba, lignito y hulla reportados en la literatura tomados como referencia en el estudio. Modelo de Channiwala (1992) para estimar HHV utilizados en el trabajo.

Análisis elemental para diferentes tipos de carbón.

Tipo de carbón	C	H	O	N	S	ash
Turba	56.6	5.64	32.9	1.45	0.3	3.4
lignito	64.3	4.6	30.8	0.7	0.3	3.3
Hulla	81.6	5.5	10.7	1.5	0.6	3.3

Modelo de Channiwala (1992).

$$\text{HHV (in MJ/kg)} = 0.3491C + 1.1783 H - 0.1034 O - 0.0211 A + 0.1005 S - 0.0151 N$$

Anexo 6. Distribución del consumo mensual eléctrico en el municipio de Sancti Spiritus.

Resumen Mensual de Venta de Energía

Municipio: Sancti Spiritus

OBE Provincial S.Spiritus

Conceptos	Fila	Consumid.	Consumo
Total de venta	1	51187,00	13845849,00
Sector Privado	2	49055	8460761
De Ellos:Mayores de 50 kWd	3	0	0
Residencial	4	48822	8352102
Comercial	5	130	40565
Industrial	6	0	0
Agropecuario	7	103	68094
Sector Estatal	8	1874	4369533
De Ellos: Mayores de 50 kWd	9	196	3114918
Comercial	10	1802	2784586
Industrial	11	53	1368832
Agropecuario	12	14	12115
Alumbrado Público	13	5	204000
Sector MLC	14	217	844031
De Ellos:Mayores de 50 kWd	15	53	676524
Comercial	16	211	759370
Industrial	17	6	84661
Agropecuario		0	0
Consumo Empresa	18	41	171524

Expresado en KWh

Anexo 7. Coeficientes de emisiones de gases de efecto invernadero para diferentes combustibles. U.S. Energy Information Administration (EIA).

Voluntary Reporting of Greenhouse Gases Program Fuel Emission Coefficients

Carbon Dioxide Emission Factors for Stationary Combustion¹		
Fuel	Emission Factor	Units
Coal by Rank²		
Anthracite	103.69	kg CO ₂ / MMBtu
Bituminous	93.28	kg CO ₂ / MMBtu
Sub-bituminous	97.17	kg CO ₂ / MMBtu
Lignite	97.72	kg CO ₂ / MMBtu
Coal by Sector²		
Electric Power Sector	95.52	kg CO ₂ / MMBtu
Industrial Coking	93.71	kg CO ₂ / MMBtu
Other Industrial	93.98	kg CO ₂ / MMBtu
Residential/Commercial	95.35	kg CO ₂ / MMBtu
Natural Gas³		
Pipeline Natural Gas		
HHV of 975 - 1000 Btu/scf	54.01	kg CO ₂ / MMBtu
	5.401	kg CO ₂ / therm
HHV of 1000 - 1025 Btu/scf	52.91	kg CO ₂ / MMBtu
	5.291	kg CO ₂ / therm
HHV of 1025 - 1050 Btu/scf	53.06	kg CO ₂ / MMBtu
	5.306	kg CO ₂ / therm
HHV of 1050 - 1075 Btu/scf	53.46	kg CO ₂ / MMBtu
	5.346	kg CO ₂ / therm
HHV of 1075 - 1100 Btu/scf	53.72	kg CO ₂ / MMBtu

	5.372	kg CO ₂ / therm
Weighted National Average (1029Â Btu/scf)	53.06	kg CO ₂ / MMBtu
	5.306	kg CO ₂ / therm
Flared Natural Gas	54.71	kg CO ₂ / MMBtu
	5.471	kg CO ₂ / therm
Petroleum Fuels ³		
Middle Distillate Fuels (No. 1, No. 2, No. 4 fuel oil, diesel, home heating oil)	73.15	kg CO ₂ / MMBtu
	10.15	kg CO ₂ / gallon
Jet Fuel (Jet A, JP-8)	70.88	kg CO ₂ / MMBtu
	9.57	kg CO ₂ / gallon
Kerosene	72.31	kg CO ₂ / MMBtu
	9.76	kg CO ₂ / gallon
Heavy Fuel Oil (No. 5, 6 fuel oil), bunker fuel	78.80	kg CO ₂ / MMBtu
	11.80	kg CO ₂ / gallon
Ethane	59.59	kg CO ₂ / MMBtu
	4.14	kg CO ₂ / gallon
Propane	63.07	kg CO ₂ / MMBtu
	5.74	kg CO ₂ / gallon
Isobutane	65.07	kg CO ₂ / MMBtu
	6.45	kg CO ₂ / gallon
n-Butane	64.95	kg CO ₂ / MMBtu
	6.69	kg CO ₂ / gallon
Unspecified LPG	62.28	kg CO ₂ / MMBtu
	-	kg CO ₂ / gallon
Refinery (Still) Gas	64.20	kg CO ₂ / MMBtu
	9.17	kg CO ₂ / gallon
Crude Oil	74.54	kg CO ₂ / MMBtu
	10.29	kg CO ₂ / gallon

Petroleum Coke	102.12	kg CO ₂ / MMBtu
	14.65	kg CO ₂ / gallon
Other Fuels		
Tires/Tire Derived Fuel ⁴	85.97	kg CO ₂ / MMBtu
Waste Oil ^{5,6}	9.98	kg CO ₂ / gallon
Waste Oil Blended with Residual Fuel Oil ⁵	66.53	kg CO ₂ / MMBtu
Waste Oil Blended with Distillate Fuel Oil ⁵	71.28	kg CO ₂ / MMBtu
Municipal Solid Waste (MSW) ^{7,8}	417.04	kg CO ₂ / short ton MSW
Municipal Solid Waste (MSW) ^{7,8}	41.70	kg CO ₂ / MMBtu MSW
Plastics Portion of MSW ⁷	2,539.80	kg CO ₂ / short ton plastics

¹All factors assume 100 percent combustion except those for MSW, which assume 98 percent combustion.

²U. S. Energy Information Administration, Documentation for Emissions of Greenhouse Gases in the United States 2008, DOE/EIA-0638 (2006), October 2008, Table 6-2, p. 183.

³Energy Information Administration, Documentation for Emissions of Greenhouse Gases in the United States 2005, DOE/EIA-0638 (2005), October 2007, Tables 6-1, 6-2, 6-4, and 6-5.

⁴U.S. Department of Energy, Technical Guidelines Voluntary Reporting of Greenhouse Gases (1605(b)) Program, Chapter 1, Part C, Stationary Source Combustion, January 2007.

⁵[U.S. EPA, AP 42, Fifth Edition, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources, http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/final/c01s11.pdf.](http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/final/c01s11.pdf)

⁶To convert to an energy basis (kg/MMBtu), divide by the heating value of the oil in units of MMBtu/gal, if known. If the heating value is not known, use the default values below depending on whether the waste oil is blended with residual or distillate fuel oil.

⁷Emissions factors for components of MSW calculated from 2006 data in U.S. Environmental Protection Agency, Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2006, Public Review Draft, February 22, 2008, Section 3.9 and Annex 3.6. Weighted emission factor based on MSW composition for 2006 reported in U.S. Environmental Protection Agency, 2006 MSW Characterization Data Tables, <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/pubs/06data.pdf>.

⁸Emissions from other components of municipal solid waste are excluded because they are considered to be biogenic.

Last updated January 31, 2011