

# Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y  
Ciencias de los Materiales



## Tratamientos termoquímicos aplicados a biomásas leguminosas de rápido crecimiento

Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por:

**Sergio Clemente Castro**

Fecha de lectura: 30 de noviembre de 2023

Bajo la dirección de los doctores:

Alberto Palma López

Mercedes Ruiz Montoya

**Huelva, 2023**



# TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS APLICADOS A BIOMASAS LEGUMINOSAS DE RÁPIDO CRECIMIENTO

Departamento de Ingeniería Química, Química Física  
y Ciencia de los Materiales

## TESIS DOCTORAL



**Sergio Clemente Castro**  
**2023**



# UNIVERSIDAD DE HUELVA

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y  
Ciencias de los Materiales



## TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS APLICADOS A BIOMASAS LEGUMINOSAS DE RÁPIDO CRECIMIENTO

### ***Tesis Doctoral***

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología  
Industrial y Ambiental

SERGIO CLEMENTE CASTRO

**2023**

Directores:

Dr. Alberto Palma López

Dra. Mercedes Ruiz Montoya



# TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS APLICADOS A BIOMASAS LEGUMINOSAS DE RÁPIDO CRECIMIENTO



Memoria presentada por Sergio Clemente Castro para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Huelva

**Sergio Clemente Castro**

Dr. Alberto Palma López y Dra. Mercedes Ruiz Montoya, adscritos al Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencias de los Materiales de la Universidad de Huelva.

## **CERTIFICAN:**

Que la presente memoria titulada **“Tratamientos termoquímicos aplicados a biomasas leguminosas de rápido crecimiento”** presentada por Sergio Clemente Castro para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Huelva, ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencias de los Materiales bajo nuestra dirección y reúne todos los requisitos exigidos para su defensa como Tesis Doctoral.

V<sup>o</sup> B<sup>o</sup> directores de la Tesis

**Dr. Alberto Palma López**

**Dra. Mercedes Ruiz Montoya**



*“Creo que veremos un resurgimiento de los biocombustibles. Mientras los precios de la gasolina se disparan y seguimos librando guerras por el petróleo, mientras continúan los derrames, el fracking, las arenas bituminosas y la locura petrolera de nuestro imperio, la gente está despertando y dándose cuenta de que no se puede estar en contra del petróleo y en contra de los combustibles que provienen de la naturaleza”.*

**Josh Tickell, 2008**



*A mis padres,  
A mi hermana Diana.*



## **AGRADECIMIENTOS**

Una vez llegadas las últimas etapas de la elaboración del proyecto es inevitable sentir la satisfacción y el orgullo del trabajo bien hecho y de las numerosas horas de investigación, estudio y redacción de la Tesis Doctoral. Aunque cuando llegué a la Universidad de Huelva no era mi intención la confección de un doctorado de este calado, la motivación y compromiso estos años han sido clave para desarrollar el trabajo con ilusión y concluirlo con éxito. Gracias al apoyo de mi familia y entorno he podido llevar a término esta etapa de investigación que ha dejado una gran impresión en mi y, por ello, quería agradecer en las próximas líneas a cada una de las personas que me ha ayudado tanto.

Para empezar a mis directores de Tesis, gracias por darme la oportunidad de trabajar codo con codo con vosotros:

Al **Dr. Alberto Palma López**, por brindarme su incondicional apoyo en esta Tesis Doctoral y en cada uno de los pasos que hemos ido dando durante la investigación. Por sus ganas, dedicación y pasión, tanto en el laboratorio como en el ámbito educativo. Por las mil y una gráficas, datos, análisis y artículos examinados. Me llevo, además de un director de tesis, a un amigo.

A la **Dra. Mercedes Ruiz Montoya**, por ser mi conexión con la ingeniería química y por darme la fuerza para seguir adelante cuando quizás no estaba muy convencido de mi camino. Gracias por acogerme tan bien en el grupo de investigación y por darme las herramientas para estudiar los entresijos de la temática. Tus palabras, tu tiempo y tus consejos han sido parte fundamental de mi camino.

Mención especial merecen los profesores **Dr. Manuel Jesús Díaz Blanco** y **Dra. Inmaculada Giráldez Díaz**.

Jesús, gracias por ser el motivo de esta tesis, por darme la confianza, la responsabilidad y la oportunidad de empezar una nueva rama de estudio en el seno del grupo y darme alas para volar haciéndome ver que, si sigo por el camino de la investigación, la independencia, el buen hacer y el trabajo duro serán la base de un gran futuro. No creo que haya mayor recompensa en estos años que haber podido trabajar codo con codo con una persona tan encantadora e inteligente como tú.

Inma, darte las gracias por ser como eres, humilde, trabajadora y, sin duda, una gran profesional que debería creer mucho más en sus méritos, puesto que a mi entender eres de las grandes mentes de la Universidad de Huelva y agradezco cada minuto que hemos pasado juntos en el laboratorio. Me has aportado el enfoque analítico esencial necesario para el desarrollo de la Tesis Doctoral.

Agradecer también a los profesores pertenecientes al departamento de Ingeniería Química y Química Física y Ciencias de los Materiales, en especial a los integrantes del grupo de investigación “RNM-371: Tecnología de recursos renovables y contaminación ambiental”, **Dr. Francisco López Baldovín** y **Dr. Juan Carlos García Domínguez**, por estar siempre pendiente de mi investigación y ayudar en lo posible a que me sintiera como en casa.

Al **Dr. Javier Mauricio Loiza Rodríguez**, por la pasión que le pone a todo lo que se propone, por ser parte de mi día a día y preocuparse por que aprendiera los entresijos del grupo de investigación. Gracias por las

incontables horas de conversaciones en la Universidad, amenizar el trabajo y por demostrar que eres una persona en la que poder apoyarse. Por ser nuestro maestro cafetero.

Son importantísimos los momentos vividos fuera y dentro de los laboratorios, imborrables las historias vividas en cada uno de los rincones de la Universidad, en especial alrededor de la planta piloto, todos ellos forman ya parte de los recuerdos que me llevo de esta etapa de mi vida. Gracias a **Susana**, por ser la gran doctora que ya eres aunque nos quede aún algún tiempo hasta que nos lo oficialicen, por ser la jefa de los laboratorios aunque seas la más joven junto a mí, por ser el mejor ejemplo de trabajo, constancia y liderazgo. A **Trinidad**, por ser la sonrisa del grupo, por darnos cada día esas ganas de vivir que contagias y que espero que no pierdas nunca. A **Natalia**, aunque solo compartimos los últimos momentos de mi paso por Huelva, muchas gracias por estar en la bonita etapa final de mi doctorado.

Y, para seguir, me gustaría dedicarles unas palabras a mis amigos del pueblo que, sin darse cuenta, son uno de los pilares más fuertes de mi vida que conservo desde pequeño, sin ellos no sería posible esta Tesis. Gracias por ser y estar en los buenos y en los malos momentos, por muchas más risas y lloros, que ambas cosas en la vida siempre son necesarias, de alegría y desazón.

Para ir terminando los agradecimientos y como no podía ser de otra manera, el final queda reservado para mi familia. Ellos son la clave de este proyecto, sin ellos nada sería posible, todo lo que hago es por y para vosotros.

A mis padres, **Moisés** y **María Jesús**, por aguantar a la persona que soy y siempre encontrar las palabras que me consuelan, animen e impulsen en mi vida. A mi madre, por ser la luz que me ilumina en mi camino, ojalá nunca me falte esa vitalidad y cariño incondicional que me das. A mi padre, por inculcarme esa determinación y arrojo en la vida, gracias por tu amor que, aunque no lo sabes transmitir ni aprenderás, me lo das sin pedir nada a cambio.

A mi hermana **Diana**, qué decir de ti si eres el faro de esta familia, este doctorado va a mi familia, pero en especial a ti porque yo creo que has hecho más por él que yo mismo. Gracias por existir, te quiero mucho.

A todos, muchísimas gracias.

*“Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto,  
y pensar lo que nadie más ha pensado”.*

**Albert Szent-Györgyi**

## RESUMEN

La dependencia de los combustibles fósiles nos obliga a cuestionar el modelo energético actual. Debido al cambio climático y las derivas en los mercados energéticos, promover sistemas que aprovechen la biomasa para la producción de energía es indispensable, de aquí surgen las tendencias a promover tecnologías de producción de biocombustibles y todo tipo de productos bioquímicos a partir de materiales lignocelulósicos residuales.

Las especies leguminosas de rápido crecimiento son interesantes ya que permiten obtener una gran cantidad de materia lignocelulósica al mismo tiempo que producen mejoras en los suelos como captación de nitrógeno a partir de simbiosis con bacterias, reforestación o tratamiento de suelos contaminados con metales pesados. Dentro de la gran variedad de especies leguminosas de rápido crecimiento, *Leucaena leucocephala* es la especie seleccionada a causa de su gran valor debido a su contrastado nivel de crecimiento, adaptación climática y disposición a la producción de biocombustibles.

Las tecnologías de conversión termoquímica (pirólisis, gasificación y combustión, principalmente) de biomasa utilizan energía en forma de calor para obtener diferentes fracciones que pueden ser sólidas, líquidas y gaseosas. La pirólisis se realiza a altas temperatura (300–700 °C) y en ausencia de oxígeno para dar una fracción sólida denominada biocarbón, una fracción líquida de alto valor añadido conocida como bio-oil y una fracción gaseosa formada por gases no condensables ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  y  $CO_2$ ), la gasificación requiere temperaturas más elevadas (800–1200 °C) para producir biocarbón y gases altamente energéticos (gas de síntesis) con buen contenido en hidrógeno y, por último, la combustión quema biomasa produciendo calor que se aprovecha para producir electricidad. Todos estos procesos han ido perfeccionándose con el tiempo para generar productos de manera selectiva con el menor gasto energético.

El estudio cinético de las reacciones en estado sólido de biomasa es un paso fundamental para entender los procesos termoquímicos. Con esta finalidad surgen los modelos y métodos de cálculos cinéticos para obtener energías de activación, entropías, entalpías y otros parámetros termodinámicos de interés necesarios para diseñar equipos industriales. En general, los esfuerzos se centran en averiguar cómo se desintegran los principales componentes estructurales de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) en cada una de las condiciones de

fragmentación de la materia prima a temperaturas elevada. Estos métodos surgen de análisis termogravimétricos, los cuales permiten medir y representar la pérdida de masa de muestras con respecto al tiempo al aumentar la temperatura del horno donde se almacena la muestra a velocidad de calentamiento constante.

La extensa e interesante variedad de productos que surgen de la fragmentación de la biomasa al someterla térmicamente merece un estudio específico. La celulosa genera azúcares anhidros como el levoglucosano, la hemicelulosa se descompone en productos orgánicos de bajo peso molecular como los furanos y, por último, la lignina tiende a formar compuestos aromáticos oxigenados. Su estudio es una herramienta muy útil para evaluar el potencial de la biomasa en procesos como la combustión, pirólisis y gasificación.

El análisis cinético de las reacciones de biomasa leguminosas, una de las primeras etapas de estudio, permite comprender cómo se produce la fragmentación, permitiendo optimizar el proceso y dar información esencial del diseño, en última instancia, de reactores químicos. En estados iniciales, se debe conocer la cinética de reacción de procesos termoquímicos convencionales de pirólisis y combustión a través de estudios termogravimétricos y métodos isoconversionales. Los datos obtenidos posibilitan la obtención de los principales parámetros termodinámicos de estas reacciones. Además, mediante análisis por cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS) de las distintas fracciones obtenidas (líquida y gas) se identifican compuestos con alto valor añadido. Seguidamente, es posible avanzar en el estudio con procesos más complejos como la gasificación, en cual utiliza mezclas de gases más específicas con cantidades de oxígeno subestequiométricas. Es más, mediante análisis por GC-MS de los gases obtenidos en este proceso se encuentran patrones que delimitan diferentes reacciones en relación con la cantidad de oxígeno utilizada en el proceso de gasificación.

La optimización de los principales parámetros que afectan a estos procesos termoquímicos es clave a la hora de diseñar y escalar plantas químicas, siendo los principales, según se deduce de estudios iniciales, la temperatura, el diseño del reactor, el gas de reacción, el tipo de biomasa y las concentraciones de distintos gases de reacción en procesos más complejos como la gasificación. Todos estos aspectos son evaluables en una planta piloto con reactor de lecho fluidizado situada en las instalaciones de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) en el Campus de El Carmen, Huelva.

Conocer los puntos de máxima degradación de las materias primas mediante estudios termogravimétricos previos, permite deducir las temperaturas y condiciones ideales en planta piloto. Asimismo, la realización de experimentos definidos en diseños experimentales tipo Box-Behnken consigue optimizar también el resto de variables operacionales de los procesos termoquímicos de pirólisis y, como próxima meta, de los procesos de gasificación con uso de agua para la obtención de gas de síntesis.

Además, la planta piloto permite optimizar selectivamente los parámetros de operación para obtener una serie de productos y características específicas. Al aplicar tratamientos termoquímicos en planta piloto, gracias a su sistema de separación y de recolección de productos, se pueden obtener, en el caso de la pirólisis, tres fases diferentes con los siguientes productos: biocarbón (sólido), bio-oil (líquidos condensados) y gases no condensables.

El bio-oil es el producto preferido de la pirólisis y, previo proceso de mejorado mediante hidrogenación, se utiliza como biocombustible o se separa selectivamente para producir productos bioquímicos de interés como vainillina, levoglucosano o xilano. El biocarbón es un material en auge que se puede utilizar para remediación de suelos, adsorbente selectivo o soporte de catalizadores. El gas de pirólisis no condensable es una fracción que típicamente se valoriza energéticamente quemándolo en la propia instalación, pero cada día surgen nuevos métodos de separación de compuestos como cetonas, aldehídos o alcoholes para la industria farmacéutica, cosmética u otras.

Por consiguiente, el análisis de estos productos valorizables es un aspecto destacado de la investigación de la Tesis Doctoral. La caracterización, optimización y mejora de estos productos en planta piloto es un objetivo marcado con el propósito de conseguir que los productos obtenidos sean los bioproductos y los biocombustibles del futuro y puedan sustituir a los actuales derivados de las fuentes fósiles.

**Palabras clave:** biomasa, leguminosas, cinética, procesos termoquímicos, combustión, pirólisis, gasificación, bio-oil, biocarbón, hidrógeno, TD-GC/MS.



## ACRÓNIMO

<b>AFEX</b>	Explosión de fibra de amoníaco
<b>ARP</b>	Percolación de reciclaje de amoníaco
<b>A</b>	Factor preexponencial
<b><math>\alpha</math></b>	Grado de conversión de la reacción
<b>A&amp;S</b>	Enfoque de Agarwal y Sivasubramaniam
<b><math>\Delta H</math></b>	Entalpía
<b><math>\Delta G</math></b>	Entalpía libre de Gibbs
<b><math>\Delta S</math></b>	Entropía
<b><math>\beta</math></b>	Velocidad de calentamiento
<b>Bio-PE</b>	Biopolietileno
<b>Bio-PET</b>	Tereftalato de biopolietileno
<b>Bio-PP</b>	Biopropileno
<b>CNT</b>	Nanotubos de carbono
<b>CNC</b>	Nanocuernos de carbono
<b>CR</b>	Aproximación de Coats-Redfern
<b>C</b>	Ceniza
<b>CF</b>	Carbono fijo
<b>DAEM</b>	Método del modelo de distribución de energía de activación
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b><math>E_a</math></b>	Energía de activación
<b>EC</b>	Conductividad eléctrica
<b>EDXRF</b>	Fluorescencia de rayos X dispersiva de energía
<b>ELP</b>	Estrategia de descarbonización a largo plazo
<b>ER</b>	Relación de equivalencia
<b>EMP</b>	Ruta de Embden-Meyerhof-Parnas
<b>FWO</b>	Método de Flynn-Wall-Ozawa
<b>FTIR</b>	Espectrometría de rayos infrarrojos por transformada de Fourier

<b>G</b>	Unidades guaiacilo
<b>GC/MS</b>	Cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas
<b>GEI</b>	Gases de efecto invernadero
<b>GPC</b>	Espectrometría de permeación de gel
<b>H</b>	Unidades hidroxifenilo
<b>Hu</b>	Humedad
<b>HHV</b>	Poder calorífico superior
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta eficacia
<b>IGCC</b>	Ciclo combinado de gasificación integrada
<b>IC</b>	Cromatografía de iones
<b>KAS</b>	Método de Kissinger-Akahira-Sunose
<b>MALDI</b>	Espectrometría de masas de iones/desorción láser asistida por matriz
<b>MITECO</b>	Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico
<b>MV</b>	Materia volátil
<b>NIR</b>	Espectrometría de rayos cercana al infrarrojo
<b>NMR</b>	Espectrometría de resonancia nuclear magnética
<b>Py-GC/MS</b>	Análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas de gases de pirólisis
<b>Q<sub>mf</sub></b>	Caudal mínimo de fluidización
<b>R</b>	Constante universal de los gases ideales
<b>RAA</b>	Remojo en amoníaco acuoso
<b>S</b>	Unidades siringilo
<b>SEM</b>	Microscopía de barrido de electrones
<b>TCA</b>	Ciclo de Krebs o ciclo del ácido tricarboxílico
<b>TCD</b>	Detector de conductividad térmica
<b>TD-GC/MS</b>	Desorción térmica - cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas
<b>TGA</b>	Termogravimetría
<b>TMS</b>	Trimetilsililo
<b>V/V*</b>	Grado de conversión de la reacción
<b>ZSM-5</b>	Catalizador de zeolita

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

### ÍNDICE DE TABLAS

#### **CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN**

<b>Tabla 1.</b>	Expresiones algebraicas para la función $f(\alpha)$ para los mecanismos más comunes en reacciones en estado sólido y sus correspondientes ecuaciones equivalentes reducidas de Sestak-Berggren.....	63
<b>Tabla 2.</b>	Expresiones cinéticas $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ de ajuste de modelo para distintos mecanismos de reacción .....	70
<b>Tabla 3.</b>	Métodos típicos utilizados en la caracterización de bio-oil .....	80
<b>Tabla 4.</b>	Métodos típicos utilizados en la caracterización de biocarbón .....	82
<b>Tabla 5.</b>	Métodos típicos utilizados en la caracterización de gas no condensable pirolítico .....	83

#### **CAPÍTULO IV. ANÁLISIS CINÉTICO, TERMODINÁMICO Y DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE DIFERENTES BIOMASAS LEGUMINOSAS MEDIANTE EL MÉTODO KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE Y CROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

<b>Tabla 1.</b>	Propiedades características de las materias primas de biomasa de las leguminosas elegidas.....	189
<b>Tabla 2.</b>	Energías de activación de las biomasas leguminosas a diferentes grados de conversión $\alpha$ calculada utilizando el método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) utilizando diferentes velocidades de calentamiento (5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min) .....	198
<b>Tabla 3.</b>	Parámetros termodinámicos durante la pirólisis de <i>L. leucocephala</i> con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	204
<b>Tabla 4.</b>	Parámetros termodinámicos durante la pirólisis de <i>C. proliferus</i> con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	205
<b>Tabla 5.</b>	Parámetros termodinámicos durante la pirólisis de <i>P. alba</i> con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	206
<b>Tabla 6.</b>	Parámetros termodinámicos durante la pirólisis de <i>S. sesban</i> con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	207
<b>Tabla 7.</b>	Productos de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Py-GC/MS) de biomasas leguminosas en diferentes picos de degradación (hemicelulosa y celulosa).....	215

## CAPÍTULO V. PIRÓLISIS, GASIFICACIÓN Y COMBUSTIÓN DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA: CINÉTICA Y GASES OBTENIDOS

<b>Tabla 1.</b>	Energías de activación de <i>L. leucocephala</i> a cada grado de conversión específica V/V* estimadas aplicando el método DAEM .....	240
<b>Tabla 2.</b>	Productos de cromatografía de gases-espectrometría de masas (TD-GC/MS) de <i>L. leucocephala</i> en dos atmósferas de gasificación distintas (0,25 ER y 0,50 ER) .....	245

## CAPÍTULO VI. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS Y ANÁLISIS INTEGRAL DE PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA EN PLANTA PILOTO CON REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

<b>Tabla 1.</b>	Composición química de <i>L. leucocephala</i> de este estudio y otras composiciones de bibliografía .....	256
<b>Tabla 2.</b>	Factores y niveles utilizados en el Diseño Experimental de pirólisis de <i>L. leucocephala</i> en planta piloto .....	257
<b>Tabla 3.</b>	Resumen representativo de los valores experimentales y predichos de pirólisis de <i>L. leucocephala</i> en planta piloto con reactor de lecho fluidizado .....	263
<b>Tabla 4.</b>	Compuestos orgánicos detectados en el gas no condensable obtenido de la pirólisis de <i>L. leucocephala</i> por cromatografía de gases/espectrometría de masas .....	270
<b>Tabla 5.</b>	Conversiones a H <sub>2</sub> , CO y CO <sub>2</sub> en la pirólisis de <i>L. leucocephala</i> estudiadas a tres temperaturas de reacción .....	273
<b>Tabla 6.</b>	Propiedades físicas y químicas del bio-oil de <i>L. leucocephala</i> obtenido mediante pirólisis en lecho fluidizado y otros ejemplos de bibliografía	276
<b>Tabla 7.</b>	Compuestos orgánicos detectados en el bio-oil obtenido mediante pirólisis de <i>L. leucocephala</i> por cromatografía de gases/espectrometría de masas .....	278
<b>Tabla 8.</b>	Análisis elemental de biocarbón de <i>L. leucocephala</i> y ejemplos de la literatura <sup>[32-35]</sup> .....	282
<b>Tabla 9.</b>	Análisis inmediato y características fisicoquímicas del biocarbón de <i>L. leucocephala</i> y ejemplos de la literatura <sup>[32-35]</sup> .....	284

## ÍNDICE DE FIGURAS

### **CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN**

<b>Figura 1.</b>	Polímero de celulosa que contiene monómeros de glucosa unidos por enlaces glucosídicos $\beta$ -1,4 en los carbonos 1 y 4 .....	5
<b>Figura 2.</b>	Subdivisión de las estructuras de la celulosa en la pared celular de los organismos vegetales.....	6
<b>Figura 3.</b>	Representación de la función de la hemicelulosa en la estructura de la pared celular de los organismos vegetales .....	7
<b>Figura 4.</b>	Estructura química de diferentes azúcares y ácidos de azúcar de la hemicelulosa .....	8
<b>Figura 5.</b>	Estructura química de los tres componentes básicos de la lignina .....	9
<b>Figura 6.</b>	Tentativa de estructura química de la lignina de paja de trigo <sup>[27]</sup> .....	11
<b>Figura 7.</b>	Distribución de las vías de conversión de la biomasa en productos energéticos .....	13
<b>Figura 8.</b>	Rutas de conversión de productos químicos de plataforma producidos de biomasa lignocelulósica. HMF 5-hidrometilfurfural, FDCA ácido 2,5-furandicarboxílico. Adaptado de Okolie y col.(2021) <sup>[7]</sup> .....	18
<b>Figura 9.</b>	Representación del típico proceso de torrefacción de biomasa .....	29
<b>Figura 10.</b>	Representación típica del proceso de pirólisis de biomasa .....	30
<b>Figura 11.</b>	Efecto del pretratamiento sobre el complejo de carbohidrato-lignina .	32
<b>Figura 12.</b>	Concepto sencillo de reactor ablativo de pirólisis de biomasa.....	41
<b>Figura 13.</b>	Sistema de pirólisis de biomasa con reactor de tornillo rotativo .....	43
<b>Figura 14.</b>	Representación típica del proceso de licuefacción de biomasa .....	49
<b>Figura 15.</b>	Representación típica del proceso de gasificación de biomasa.....	51
<b>Figura 16.</b>	Representación típica del proceso de transesterificación de grasas y aceites de desecho.....	53
<b>Figura 17.</b>	Biocarbón, bio-oil y biomasa lignocelulósica en astillas .....	55
<b>Figura 18.</b>	Esquema de una reacción sólido-gas: $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ .....	64
<b>Figura 19.</b>	Diagrama resumido de los beneficios del cultivo de especies leguminosas .....	85
<b>Figura 20.</b>	Tagasaste en las plantaciones de La Rábida, Huelva .....	87
<b>Figura 21.</b>	Tagasaste en su etapa de mayor floración .....	88
<b>Figura 22.</b>	Árbol adulto de la especie Prosopis en las instalaciones de La Rábida, Huelva .....	89

<b>Figura 23.</b>	Plantas jóvenes de <i>Sesbania sesban</i> en las plantaciones de La Rábida, Huelva.....	91
<b>Figura 24.</b>	Planta de <i>Leucaena leucocephala</i> con vainas de fruto en La Rábida, Huelva.....	93

### **CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS**

<b>Figura 1.</b>	Planta de <i>Leucaena leucocephala</i> , flores blancas y vainas.....	142
<b>Figura 2.</b>	Vainas de <i>Chamaecytisus Proliferus</i> y flores en planta silvestre .....	143
<b>Figura 3.</b>	Árbol de avanzada edad (izquierda), ilustración (centro) y vainas (derecha) de <i>P. alba</i> .....	143
<b>Figura 4.</b>	Vainas de <i>Sesbania sesban</i> (izquierda) e ilustración de la planta con semillas y flor (derecha) .....	144
<b>Figura 5.</b>	Plantículas de <i>Leucaena leucocephala</i> en el vivero de La Rabida en Huelva.....	146
<b>Figura 6.</b>	Biotrituradora para material lignocelulósico (izquierda) y muestras de las cuatro especies de biomásas leguminosas leñosas seleccionadas (derecha) .....	147
<b>Figura 7.</b>	Molino Retsch SM 2000 para muestras sólidas y muestras trituradas para TGA.....	148
<b>Figura 8.</b>	Trituradora Woodstock 3ph (Smartec, Italia) y muestras de <i>L. leucocephala</i> listas para alimentar el reactor de pirólisis de la planta piloto .....	148
<b>Figura 9.</b>	Báscula de laboratorio de alta precisión .....	150
<b>Figura 10.</b>	Cromatógrafo líquido de alta eficacia y columna cromatográfica Aminex HPX 87-H .....	152
<b>Figura 11.</b>	Analizador elemental CHS (Eltra Helios CHS) .....	154
<b>Figura 12.</b>	Calorímetro Parr 6200 automatizado con bomba isoperibólica .....	155
<b>Figura 13.</b>	Crisol de las muestras para su análisis mediante calorímetro con fusible .....	156
<b>Figura 14.</b>	Analizador termogravimétrico con robot (Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe system) .....	157
<b>Figura 15.</b>	Sensor termogravimétrico de alta sensibilidad para análisis térmicos..	158
<b>Figura 16.</b>	Plato rotativo de muestreo de crisoles del analizador termogravimétrico previo análisis (izquierda) y tras el análisis térmico (derecha) .....	158

<b>Figura 17.</b>	Botellas de nitrógeno y oxígeno en la zona superior. Mezclas de oxígeno al 0,025% (derecha) y 0,075% en peso (izquierda) y dióxido de carbono (centro) en la zona inferior .....	159
<b>Figura 18.</b>	Crisoles con muestras de biomasa y distintos tratamientos termoquímicos en analizador termogravimétrico (pirólisis, gasificación y combustión) .....	160
<b>Figura 19.</b>	Planta piloto de pirólisis/gasificación con reactor de lecho fluidizado..	164
<b>Figura 20.</b>	Reactor de lecho fluidizado con horno externo dividido en 3 zonas .....	166
<b>Figura 21.</b>	Depósitos de condensación de líquidos y sistema de filtros .....	167
<b>Figura 22.</b>	Diagrama de la planta piloto para su control mediante software .....	168
<b>Figura 23.</b>	Tareas de limpieza del biocarbón en el filtro metálico de partículas sólidas .....	170
<b>Figura 24.</b>	Tareas de extracción de la arena del reactor de lecho fluidizado (izquierda) y sistema de inserción de gas de fluidización a la planta piloto (derecha)..	171
<b>Figura 25.</b>	Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC/MS)	174
<b>Figura 26.</b>	Muestra cruda (izquierda), muestra liofilizada (centro) y muestras disueltas (derecha) de bio-oil de <i>L. leucocephala</i> de planta piloto .....	175
<b>Figura 27.</b>	Cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica.....	177
<b>Figura 28.</b>	Muestra de bio-oil pirólítico de <i>L. leucocephala</i> obtenida en la planta piloto (izquierda) junto a un conductímetro (centro) y pH-metro (derecha).....	178
<b>Figura 29.</b>	Muestras de biocarbón pirólítico de <i>L. leucocephala</i> obtenido a distintas temperaturas de reacción (izquierda) y biocarbón en el fondo del depósito del ciclón (derecha).....	180

#### **CAPÍTULO IV. ANÁLISIS CINÉTICO, TERMODINÁMICO Y DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE DIFERENTES BIOMASAS LEGUMINOSAS MEDIANTE EL MÉTODO KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE Y CROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

<b>Figura 1.</b>	Troncos de <i>L. leucocephala</i> recolectados de los cultivos de La Rábida .	187
<b>Figura 2.</b>	Tubos de desorción Tenax® recogiendo muestras de gases volátiles en los picos de máxima degradación de celulosa y hemicelulosa .....	188
<b>Figura 3.</b>	Análisis inmediato de las especies leguminosas estudiadas.....	190
<b>Figura 4.</b>	Análisis estructural de las especies leguminosas estudiadas .....	192
<b>Figura 5.</b>	Análisis de termogravimetría (TG) de diferentes biomasa de leguminosas a diferentes velocidades de calentamiento .....	194

<b>Figura 6.</b>	Análisis de la derivada termogravimétrica (DTG) de diferentes biomásas de leguminosas a diferentes velocidades de calentamiento .	196
<b>Figura 7.</b>	Gráfica de Arrhenius de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $1/T$ en la pirólisis de <i>Leucaena leucocephala</i> .....	199
<b>Figura 8.</b>	Gráfica de Arrhenius de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $1/T$ en la pirólisis de <i>Chamaecytisus proliferus</i> .....	200
<b>Figura 9.</b>	Gráfica de Arrhenius de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $1/T$ en la pirólisis de <i>Prosopis alba</i> .....	201
<b>Figura 10.</b>	Gráfica de Arrhenius de $\ln(\beta/T^2)$ frente a $1/T$ en la pirólisis de <i>Sesbania sesban</i> .....	202
<b>Figura 11.</b>	Evolución de las energías de activación durante la pirólisis de diferentes biomásas leguminosas calculadas con el método de Kissinger-Akahira-Sunose .....	203
<b>Figura 12.</b>	Pirógrama GC-MS con identificación de algunos compuestos principales producidos a partir de la pirólisis de <i>S. sesban</i> en el pico de máxima degradación de hemicelulosa .....	208
<b>Figura 13.</b>	Evolución de los principales grupos de compuestos en hemicelulosa y celulosa en la pirólisis de <i>Leucaena leucocephala</i> .....	209
<b>Figura 14.</b>	Evolución de los principales grupos de compuestos en hemicelulosa y celulosa en la pirólisis de <i>Chamaecytisus proliferus</i> .....	210
<b>Figura 15.</b>	Evolución de los principales grupos de compuestos en hemicelulosa y celulosa en la pirólisis de <i>Prosopis alba</i> .....	213
<b>Figura 16.</b>	Evolución de los principales grupos de compuestos en hemicelulosa y celulosa en la pirólisis de <i>Sesbania sesban</i> .....	216

## **CAPÍTULO V. PIRÓLISIS, GASIFICACIÓN Y COMBUSTIÓN DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA: CINÉTICA Y GASES OBTENIDOS**

<b>Figura 1.</b>	Efecto de la humedad en procesos adiabáticos a alta temperatura en gasificadores de lecho fluidizado circulante .....	228
<b>Figura 2.</b>	Crisoles con los experimentos de este apartado (negro, restos de pirólisis; blanco, cenizas de combustión; y en blanco-negro las gasificaciones con distintos ER) .....	229
<b>Figura 3.</b>	Curvas termogravimétricas (TGA) de diferentes tratamientos termoquímicos aplicados a <i>L. leucocephala</i> .....	232
<b>Figura 4.</b>	Crisoles de <i>Leucaena leucocephala</i> como materia prima, pirolizada, quemada (arriba) y gasificada al 0,25 y 0,50 de ER (abajo) .....	234

<b>Figura 5.</b>	Curvas termogravimétricas derivadas (DTG) de diferentes tratamientos termoquímicos aplicados a <i>L. leucocephala</i> .....	235
<b>Figura 6.</b>	Gráficas de Arrhenius de $\beta/T^2$ frente a $1/T$ para cada valor de $V/V^*$ para diferentes procesos termoquímicos: A) Pirólisis, B) Gasificación al 0,25 ER, C) Gasificación 0,50 ER y D) Combustión (▼ 25°C/min, ◆ 20°C/min, ▲ 15°C/min, • 10°C/min, ■ 5°C/min).....	238
<b>Figura 7.</b>	Distribución de las energías de activación frente a la tasa de conversión ( $V/V^*$ ) en los diferentes tratamientos termoquímicos aplicados a <i>L. leucocephala</i> .....	241
<b>Figura 8.</b>	Pirograma de los experimentos de gasificación 0,25 ER de <i>Leucaena leucocephala</i> .....	243
<b>Figura 9.</b>	Evolución de los principales grupos de compuestos en la gasificación 0,25 ER y 0,50 ER de <i>Leucaena leucocephala</i> .....	244

## **CAPÍTULO VI. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS Y ANÁLISIS INTEGRAL DE PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA EN PLANTA PILOTO CON REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO**

<b>Figura 1.</b>	Diagrama de la planta piloto de pirólisis/gasificación con reactor de lecho fluidizado .....	259
<b>Figura 2.</b>	Bio-oil recogido en el primer y segundo condensador de la planta piloto	264
<b>Figura 3.</b>	Gráfico de superficie de respuesta de la conversión a biocarbón de <i>L. leucocephala</i> según la temperatura de reacción y el caudal de nitrógeno .....	265
<b>Figura 4.</b>	Gráfico de superficie de respuesta de la conversión a bio-oil de <i>Leucaena leucocephala</i> .....	267
<b>Figura 5.</b>	Gráfico de superficie de respuesta de la conversión a gas de <i>Leucaena leucocephala</i> .....	268
<b>Figura 6.</b>	Gráfica de Van Krevelen de las relaciones H/C frente O/C para distintos biocarbones y biomásas (▲ <i>L. leucocephala</i> (estudio propio), • haya, ■ pino, ▼ otros biocarbones de bibliografía) .....	286

## **ANEXOS**

<b>Figura 1.</b>	Diagrama del proceso simplificado para la producción de biocombustibles avanzados por vía bioquímica <sup>[10]</sup> .....	303
<b>Figura 2.</b>	Diagrama del proceso simplificado para la producción de biocombustibles avanzados por vía termoquímica <sup>[10]</sup> .....	304



# ÍNDICE GENERAL

## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS.....	1
1.1. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS.....	3
1.2. COMPONENTES DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA.....	4
1.2.1. Celulosa.....	4
1.2.2. Hemicelulosa.....	6
1.2.3. Lignina.....	8
1.2.4. Extractivos.....	11
1.2.5. Cenizas y minerales.....	12
2. TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA EN PRODUCTOS ALTAMENTE RENTABLES Y ENERGÉTICOS .....	12
2.1. BIOCOMBUSTIBLES .....	14
2.2. PRODUCTOS BIOQUÍMICOS.....	17
2.3. BIOPLÁSTICOS Y BIORESINAS COMPUESTAS .....	18
2.4. MATERIALES ESPECIALES DE CELULOSA .....	20
2.5. MATERIALES ESPECIALES DE LIGNINA .....	22
2.6. MATERIALES MULTIFUNCIONALES DE CARBONO .....	22
3. TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS APLICADOS A BIOMASA .....	25
3.1. COMBUSTIÓN .....	26
3.2. TORREFACCIÓN.....	27
3.3. PIRÓLISIS.....	29
3.3.1. Pretratamientos en la pirólisis de biomasa .....	31
3.3.2. Tipos de pirólisis de biomasa .....	35
3.3.3. Configuraciones de reactores para pirólisis.....	39
3.3.4. Catalizadores en pirólisis de biomasa .....	44
3.3.5. Factores que afectan al proceso de pirólisis de biomasa .....	45
3.4. LICUEFACCIÓN .....	48
3.5. GASIFICACIÓN.....	50
3.6. TRANSESTERIFICACIÓN .....	52
4. PRINCIPALES PRODUCTOS DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS APLICADOS A BIOMASA .....	54
4.1. BIOCARBÓN .....	55
4.2. CRUDO DE BIO-OIL.....	57

4.3. BIO-OIL.....	57
4.4. GAS DE SÍNTESIS .....	60
4.5. BIODIÉSEL .....	61
5. CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO .....	62
5.1. CINÉTICA DE LAS REACCIONES GAS-SÓLIDO.....	63
5.2. TERMOGRAVIMETRÍA .....	66
5.3. ESTUDIO Y MODELADO CINÉTICO .....	67
5.4. MÉTODOS DE CÁLCULOS CINÉTICOS .....	68
5.4.1. Métodos de ajuste del modelo de cinética de la reacción .....	69
5.4.2. Métodos sin modelo de ajuste o isoconversionales .....	72
5.4.3. Método del modelo de distribución de energías de activación .....	75
5.4.4. Combinación de métodos sin modelo y de ajuste del modelo.....	76
5.4.5. Modelos cinéticos generalizados.....	77
5.4.6. Recomendaciones y conclusiones .....	78
6. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS.	79
7. BIOMASAS LEGUMINOSAS COMO ALTERNATIVA RENOVABLE .....	84
7.1. CHAMAECYTISUS PROLIFERUS (TAGASASTE) .....	86
7.2. PROSOPIS ALBA .....	89
7.3. SESBANIA SESBAN.....	90
7.4. LEUCAENA LEUCOCEPHALA .....	91
8. BIBLIOGRAFÍA .....	94

## **CAPÍTULO II: OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

1. OBJETIVOS .....	123
1.1. OBJETIVO GENERAL .....	123
1.1.1. Estudio cinético y estudio potencial de productos de procesos termoquímicos.....	124
1.1.2. Estudio de pirólisis en planta piloto: optimización y análisis de productos.....	125
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	126
2. PLAN DE TRABAJO .....	129
2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	129
2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAS PRIMAS .....	130
2.3. ANÁLISIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE VARIAS BIOMASAS LEGUMINOSAS EN TGA Y TD-GC/MS .....	132

2.4. POTENCIAL DE LEUCANENA LEUCOCEPHALA EN VARIOS TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS EN TGA.....	133
2.4.1. Intervalos de operación óptimos en planta piloto.....	134
2.4.2. Posibles productos de tratamientos termoquímicos y potencial de bio-oil .....	135
2.5. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS EN PLANTA PILOTO .....	135
2.6. ANÁLISIS DE PRODUCTOS INTEGRAL EN PLANTA PILOTO .....	136

### **CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS**

1. MATERIAS PRIMAS.....	141
2. ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA .....	147
2.1. MUESTRAS DE BIOMASA LEGUMINOSA PARA TERMOGRAVIMETRÍA.....	147
2.2. MUESTRAS DE BIOMASA LEGUMINOSA PARA PLANTA PILOTO .....	148
3. ANÁLISIS DE LAS BIOMASAS LEGUMINOSAS .....	149
3.1. ANÁLISIS INMEDIATO DE LAS BIOMASAS LEGUMINOSAS .....	153
3.2. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LAS BIOMASAS LEGUMINOSAS .....	153
3.3. CARACTERIZACIÓN ENERGÉTICA DE LAS BIOMASAS LEGUMINOSAS .....	155
4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	156
5. ANÁLISIS CINÉTICO .....	160
6. ANÁLISIS TERMODINÁMICO .....	163
7. SISTEMA DE LA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISIS/GASIFICACIÓN .....	164
7.1. OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISIS/GASIFICACIÓN .....	169
8. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO .....	171
8.1. CROMATOGRAFÍA DE GASES DE LA FRACCIÓN GASEOSA DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS.....	172
8.2. CROMATOGRAFÍA DE GASES DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS.....	174
8.3. CROMATOGRAFÍA CON CONDUCTÍMETRO DE GASES PARA LA MEDICIÓN DE GASES PERMANENTES DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS ..	176
9. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DEL BIO-OIL.....	177
10. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DEL BIOCARBÓN .....	179
11. BIBLIOGRAFÍA .....	180

## **CAPÍTULO IV: ANÁLISIS CINÉTICO, TERMODINÁMICO Y DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE DIFERENTES BIOMASAS LEGUMINOSAS MEDIANTE EL MÉTODO KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE Y CROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

1. INTRODUCCIÓN .....	185
2. EXPERIMENTAL .....	186
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	189
3.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS .....	189
3.2. ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE BIOMASAS LEGUMINOSAS .....	193
3.2.1. Análisis termogravimétrico (TG) .....	193
3.2.2. Análisis de la derivada termogravimétrica (DTG) .....	195
3.2.3. Análisis cinético de la pirólisis de biomosas leguminosas usando el método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) .....	197
3.2.4. Análisis termodinámico de la pirólisis de biomosas leguminosas .....	203
3.3. ANÁLISIS DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASAS LEGUMINOSAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTRÓMETRO DE MASAS (PY-GC/MS) .....	207
3.3.1. Pico de degradación de hemicelulosa mediante py-GC/MS .....	208
3.3.2. Pico de degradación de celulosa mediante py-GC/MS .....	211
4. BIBLIOGRAFÍA .....	218

## **CAPÍTULO V: PIRÓLISIS, GASIFICACIÓN Y COMBUSTIÓN DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA: CINÉTICA Y GASES OBTENIDOS**

1. INTRODUCCIÓN .....	225
2. EXPERIMENTAL .....	226
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	231
3.1. ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA EN DIFERENTES PROCESOS TERMOQUÍMICOS .....	231
3.1.1. Análisis termogravimétrico (TG) .....	231
3.1.2. Análisis de la derivada termogravimétrica (DTG) .....	233
3.1.3. Análisis cinético mediante el modelo de distribución de energías de activación (método DAEM) .....	236

3.2. ESTUDIO DE GASIFICACIÓN-CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GA-GC/MS) DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA .....	242
4. BIBLIOGRAFÍA .....	247

## **CAPÍTULO VI: OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS Y ANÁLISIS INTEGRAL DE PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA EN PLANTA PILOTO CON REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO**

1. INTRODUCCIÓN .....	253
2. EXPERIMENTAL .....	255
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	260
3.1. ANÁLISIS DE CONSTRUCCIÓN DE LA RESPUESTA.....	260
3.1.1. Optimización de productos de pirólisis .....	263
3.2. ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE L. LEUCOCEPHALA EN PLANTA PILOTO .....	269
3.2.1. Fracción gaseosa .....	269
3.2.2. Fracción líquida.....	275
3.2.3. Fracción sólida .....	281
4. BIBLIOGRAFÍA .....	287

## **CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES**

1. CONCLUSIONES.....	295
----------------------	-----

## **ANEXOS**

1. ESTADO DE DESARROLLO, MERCADO Y POTENCIAL DE LOS BIOCORNUSTIBLES EN ESPAÑA .....	301
2. BIBLIOGRAFÍA .....	305
3. PUBLICACIONES .....	307
3.1. ARTÍCULO 1 .....	309
3.2. ARTÍCULO 2 .....	321
4. COMUNICACIONES .....	333



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN



## 1. LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS COMO ALTERNATIVA DE MATERIA PRIMA RENOVABLE

El actual ecosistema energético a nivel mundial, marcado por modelos de desarrollo basados en la explotación sin control de recursos naturales, tanto renovables como percederos, no tiene una sostenibilidad en el tiempo. Este modelo energético ha traído como consecuencia un elevado número de problemas asociados con el cambio climático y la contaminación medioambiental, de los cuales siempre destacan, por encima del resto, la incesante cantidad de dióxido de carbono liberada a la atmósfera, principalmente debida a la industria del petróleo y gas natural. Los recursos globales de petróleo y gas aún son muy abundantes, por tanto, la posición del petróleo y el gas en la estructura energética es difícil de reemplazar rápidamente en el corto plazo<sup>[1]</sup>. Aun así, se hace necesario reducir cuanto antes la dependencia de recursos fósiles en el mundo para paliar en la medida de lo posible las consecuencias sobre el clima y la biosfera de futuras generaciones. Además, las constantes derivas socioeconómicas, fruto de sucesos históricos como la pandemia del covid-19 o la guerra de Ucrania<sup>[2]</sup>, han demostrado que los vaivenes de la industria de los combustibles fósiles pueden tener consecuencias muy duras para la población y la economía, que energías alternativas podrían minimizar.

Actualmente, y gracias al esfuerzo de la comunidad científica internacional, ya existe una fuerte tendencia a cambiar el modelo energético proponiendo la búsqueda de nuevas fuentes de energía sustitutivas al petróleo y el gas natural tradicionales, sin un impacto tan acusado sobre el medio ambiente<sup>[3]</sup>. Los gobiernos, y sobre todo las empresas que tienen un mayor impacto en este sentido, ya han puesto en marcha políticas y acuerdos a nivel mundial que buscan reducir la contaminación y adaptar sus instalaciones y modelos de negocio hacia un futuro de cero emisiones netas de carbono<sup>[4]</sup>, ya sea mediante la inserción de

nuevas energías, entre las que destaca el hidrógeno verde, o la sustitución de productos y recursos con un impacto medioambiental menor.

Fuentes de energía renovables como solar, eólica, geotérmica e hidroeléctrica pueden servir de complemento en el mix energético para la generación de calor y energía. Sin embargo, se caracterizan por perfiles impredecibles que se ven influenciados en gran medida por variaciones estacionales o ambientales y, lo que es más importante, no pueden producir combustibles sintéticos para el transporte. Por otro lado, la biomasa lignocelulósica residual se impone como una fuente alternativa decisiva<sup>[5]</sup> en comparación con otras debido a su buena disponibilidad, ubicuidad, carácter renovable y demostrada capacidad de generación de biocombustibles, productos químicos y materiales ecológicos<sup>[6]</sup>.

Una economía que dé cabida a la energía de biomasa parece ser una opción mucho más práctica para complementar los sistemas y productos energéticos basados en combustibles fósiles existentes. La biomasa lignocelulósica, como los residuos agrícolas y forestales, es una fuente de recursos prometedora para la producción de biocombustibles y productos bioquímicos ecológicos, así como productos neutrales en carbono en industrias biomédicas, farmacéuticas, cosmética y otras industrias de materiales avanzados<sup>[7]</sup>.

El uso de biomasa presenta una serie de ventajas como energía renovable entre las que están su buena transición a una economía baja en carbono, conservación de las instalaciones de combustibles fósiles, abundante y barato recurso para producir biocombustibles, altas concentraciones de materia volátil, reducción y valorización de residuos lignocelulósicos, restauración de suelos contaminados y degradados y revitalización de entornos rurales con la creación de nuevos empleos, entre otros. Aunque también tiene algunas inconveniencias que la hacen un recurso que requiere de estudio destacando: la competición con biomasa para alimentación, el daño a los ecosistemas hídricos y suelos,

inseguridad en su suministro, insuficientes conocimientos de la variabilidad y composición de la materia o el hecho por el cual es una fuente de energía renovable incompleta para biocombustibles con respecto a la evaluación del ciclo de vida total<sup>[8]</sup>. En general, hace falta una intensificación en el estudio técnico y económico de toda la fase de pretratamiento, procesado y gestión de productos y materias lignocelulósicas.

### 1.1. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

La biomasa lignocelulósica se clasifica, normalmente por su procedencia, en las siguientes categorías<sup>[9,10]</sup>:

- Materia de origen forestal, supone más del 70% del total y su potencial es enorme gracias al volumen y extensión de los bosques, se trata fundamentalmente de astillas de madera, troncos, corteza, serrín, etc.
- Materia de origen agrícola, se trata de todos aquellos materiales que provienen de la actividad de producción de alimentos en el propio terreno. Ejemplos de ella son tallos, hojas y zuros de maíz, paja de cereales, podas de viñedos, paja de arroz y trigo, tallo de algodón, rastrojo de maíz, etc.
- Materia de origen urbano, algo más de la mitad de los residuos orgánicos urbanos está compuesto de materiales de papel, cartón y restos de composición lignocelulósica que, junto con los restos de poda y acondicionamiento urbano, lo hacen un prometedor candidato en su aprovechamiento.
- Materia de origen industrial, numerosas empresas gestionan un vasto volumen de residuos lignocelulósicos como la industria maderera y, en algunos casos, la alimentaria (cebada después del malteado, gestión de residuos de la aceituna, etc.).

### 1.2. COMPONENTES DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

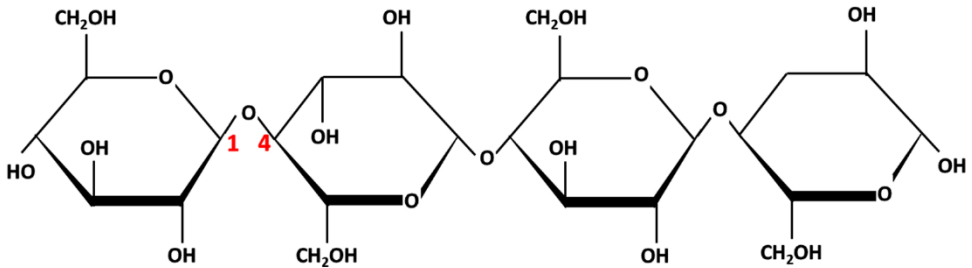
La composición de la biomasa es muy diversa dependiendo de la especie, la procedencia e incluso de cada planta y las condiciones ambientales que han rodeado su desarrollo, sin mencionar todo lo relacionado con su tratamiento. Por ejemplo, los residuos de origen vegetal se componen principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina en porcentajes variables, mientras que el estiércol de ganado es rico en proteínas, y los cereales se componen principalmente de almidón. Las diferentes estructuras químicas obviamente dan como resultado diferentes propiedades fisicoquímicas<sup>[11]</sup>.

Los componentes de la biomasa lignocelulósica se pueden dividir en dos: componentes estructurales de la pared celular, mayoritariamente polisacáridos (celulosa, hemicelulosas) y lignina y componentes no estructurales de la pared celular, que están presentes en cantidades variables, usualmente entre 0-10% en peso del material, y entre los que destaca el agua, cuyo contenido depende de las condiciones ambientales.

#### 1.2.1. Celulosa

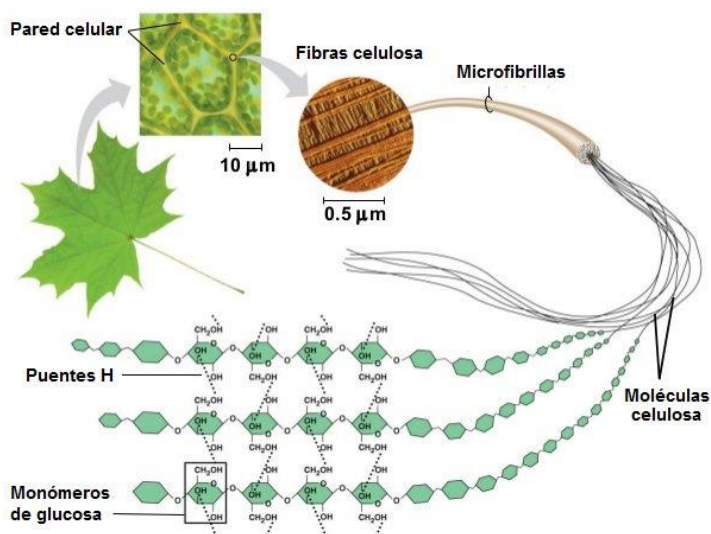
La celulosa se considera a menudo como el recurso orgánico renovable más abundante disponible en la tierra con una producción anual de aproximadamente  $7,5 \cdot 10^{10}$  toneladas<sup>[12]</sup>. Se encuentra en una proporción del 40-50% de las maderas y del 25-40% en materiales de origen agrícola. La estructura cristalina de la celulosa la convierte en muy poco soluble en agua y resistente al ataque químico y enzimático<sup>[13]</sup>. La celulosa es un polímero de glucosa que consta de numerosas subunidades de  $\beta$ -D-glucosa unidas por enlaces entre los carbonos 1 y 4 por enlaces glucosídicos, fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno como se observa en la Figura 1<sup>[14]</sup>. La celulosa son azúcares de hexosa representados por la fórmula química  $(C_6H_{10}O_5)_n$  donde "n" es el número de grupos de glucosa presentes en la molécula. El grado de polimerización de la celulosa está en el rango

de 500 a 5.500. La celulosa es una sustancia fibrosa cuyas moléculas se mantienen unidas por fuertes enlaces de hidrógeno, lo que ayuda a las paredes celulares de las plantas a mantener su estructura<sup>[15]</sup>.



**Figura 1.** Polímero de celulosa que contiene monómeros de glucosa unidos por enlaces glucosídicos  $\beta$ -1,4 en los carbonos 1 y 4.

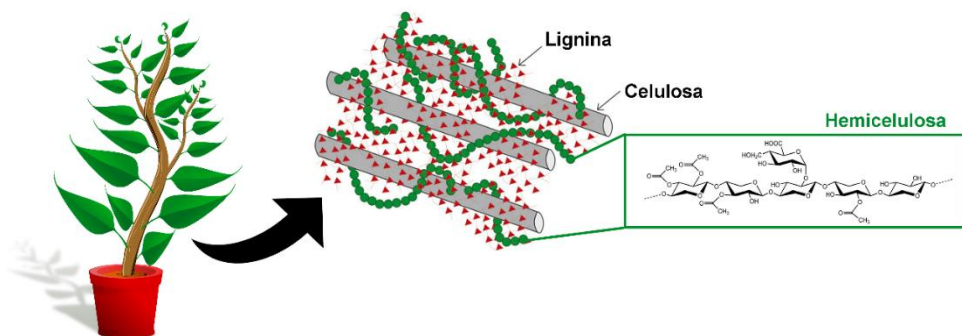
La agregación de múltiples cadenas de celulosa para producir fibrillas se ve reforzada por los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos hidroxilo y el oxígeno de las moléculas vecinas<sup>[15]</sup> (Figura 2). Las fibrillas se organizan además en grandes unidades conocidas como microfibrillas (diámetro de 5 a 50 nm y longitud de varias micras), que a su vez se empaquetan en las fibras de celulosa<sup>[12]</sup>. Las microfibrillas de celulosa están compuestas por ensamblajes lineales cristalinos de cadenas de  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-d-glucano unidas por enlaces de hidrógeno. Las microfibrillas de celulosa se consideran la unidad de construcción básica de las paredes celulares de las plantas, aunque su estructura depende en gran medida del proceso de biosíntesis, que difiere según la especie vegetal.



**Figura 2.** Subdivisión de las estructuras de la celulosa en la pared celular de los organismos vegetales.

### 1.2.2. Hemicelulosa

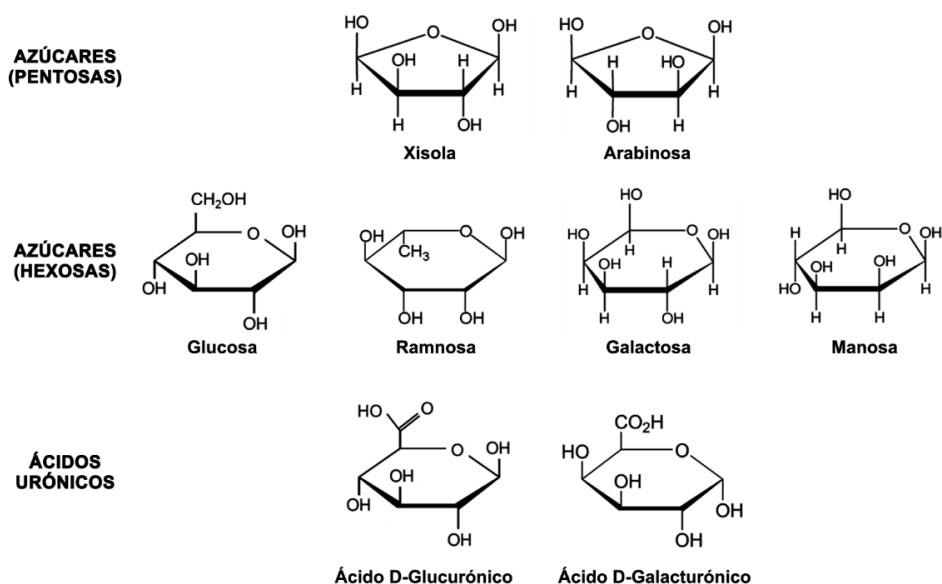
La hemicelulosa es otro biopolímero en la biomasa lignocelulósica que se compone de mezclas de polisacáridos como azúcares de pentosa (por ejemplo, xilosa y arabinosa), azúcares de hexosa (por ejemplo, glucosa, manosa y galactosa) y ácidos de azúcar (por ejemplo, ácido glucurónico y ácido galacturónico). La hemicelulosa forma parte de la pared celular en los tejidos del vegetal y actúa como recubrimiento de la superficie de las fibras de celulosa y permite su correcta agregación. En comparación con la celulosa, la hemicelulosa se puede degradar fácilmente en medio ácido o acuoso caliente debido a su menor grado de polimerización (50–200) y estructura amorfa<sup>[16]</sup>.



**Figura 3.** Representación de la función de la hemicelulosa en la estructura de la pared celular de los organismos vegetales.

El xilano es el polisacárido más abundante de la hemicelulosa con cadenas poliméricas que comprenden unidades de  $\beta$ -d-xilosa con enlaces 1 y 4. Los xiloglucanos son otro componente de la hemicelulosa que contiene unidades de d-glucopiranosas enlazadas en  $\beta$ -1,4, similar a la de la celulosa. Los compuestos de manano presentes en la hemicelulosa incluyen glucomanano, galactomanano, ácido glucurónico y ácido galacturónico<sup>[16]</sup>.

El contenido de hemicelulosa y otros polisacáridos depende en gran medida de las fuentes de biomasa lignocelulósica. Las maderas blandas y duras suelen tener un contenido de hemicelulosa de 18-23% y de 10-15% en peso, respectivamente, mientras que las plantas herbáceas contienen un 20-25% en peso de hemicelulosa<sup>[17]</sup>. En cuanto a los polisacáridos presentes en la biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa de las maderas blandas se compone principalmente de xiloglucano, galactoglucomanano y arabinoglucuronoxilano, mientras que la hemicelulosa de madera dura se compone principalmente de glucuronoxilano, glucomanano y xiloglucano<sup>[18]</sup>. Por otro lado, la hemicelulosa de las plantas herbáceas se compone principalmente de xiloglucano y glucuronoarabinoxilano<sup>[19]</sup>.



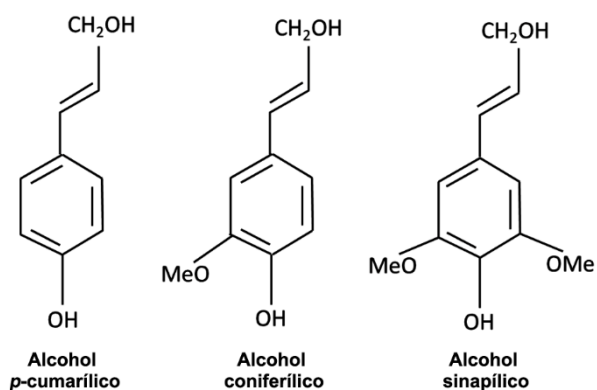
**Figura 4.** Estructura química de diferentes azúcares y ácidos de azúcar de la hemicelulosa.

### 1.2.3. Lignina

Tras la celulosa, la lignina es el componente más abundante y representa entre el 25 y el 30% en maderas coníferas y entre el 18 y el 34% en maderas frondosas. En especies no leñosas normalmente se presenta un menor contenido en lignina con un 8-9% para fibras de hojas, entre un 3-13% para fibras liberianas, entre un 12-21% para paja y entre un 19-22% para fibras tipo caña.

La lignina es un polímero compuesto de unidades monoméricas de fenilpropano, que se unen entre sí de forma aleatoria y no lineal mediante enlaces tipo éster. También se pueden encontrar algunos enlaces éster en las unidades finales de los monómeros dentro de las unidades de ácido ferúlico y p-cumárico<sup>[20,21]</sup>. La fuerza y la rigidez se proporcionan a las plantas mediante el entrecruzamiento de las moléculas de lignina con polímeros de celulosa y hemicelulosa<sup>[22]</sup>. Los tres principales monómeros de fenilpropano en la lignina son

el alcohol p-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico. También se conocen como unidades de p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siringilo (S) porque están polimerizadas por hidroxifenilpropano, guaiacilpropano y siringilpropano, respectivamente<sup>[16]</sup>. Las unidades estructurales básicas de los tres monómeros de lignina se ilustran en la Figura 5. La composición y la cantidad de lignina también varían entre diferentes biomásas lignocelulósicas, por ejemplo, el contenido de lignina en pastos, maderas duras y maderas blandas está en el siguiente orden: pastos < maderas duras < maderas blandas<sup>[23]</sup>. Además, la lignina de madera dura contiene una cantidad significativa de componentes de metoxilo debido a la presencia de casi las mismas proporciones de unidades de siringilo y guaiacilo. Por otro lado, la lignina de madera blanda contiene alrededor del 90% en peso de unidades de guaiacilo.



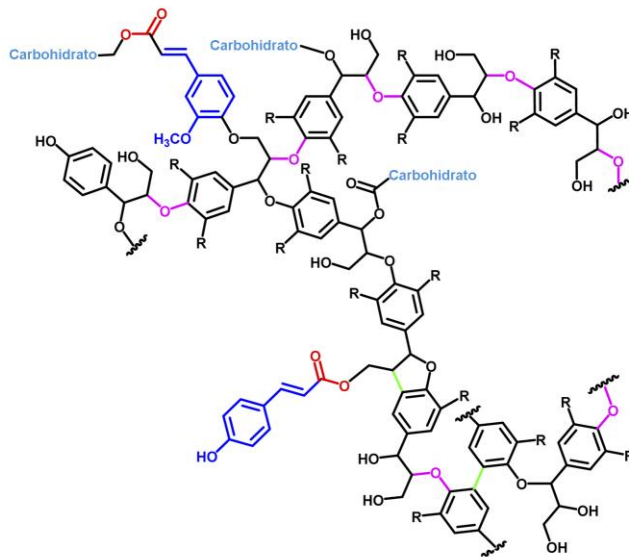
**Figura 5.** Estructura química de los tres componentes básicos de la lignina.

Las macromoléculas de la lignina consisten en cadenas ramificadas de compuestos fenólicos con las moléculas de fenilpropano conectadas por enlaces C-C y C-O-C. Los compuestos como los grupos fenólicos, metoxilo, hidroxilo y aldehído terminal están presentes en sus cadenas laterales. La naturaleza altamente ramificada, reticulada y polimérica de la lignina contribuye a su mayor

peso molecular. La lignina tiene un poder calorífico en el rango de 23,3 a 25,6 MJ/kg, que es casi un 30 % más alto que el de la celulosa y la hemicelulosa juntas. Dado que los azúcares de celulosa y hemicelulosa tienen un alto grado de oxidación en comparación con la lignina, tienden a tener un poder calorífico y una densidad de energía más bajos que ésta<sup>[24]</sup>.

La presencia de lignina en la biomasa hace que sea muy difícil extraer la celulosa y la hemicelulosa para producir azúcares fermentables. Por lo tanto, es importante eliminar la lignina para exponer las microfibrillas de celulosa y los azúcares de hemicelulosa para su hidrólisis y fermentación a alcoholes utilizando enzimas y microorganismos<sup>[25]</sup>. Debido a su naturaleza hidrófoba, la lignina es insoluble en agua en condiciones ambientales. Sin embargo, solo es soluble en soluciones alcalinas, líquidos iónicos y solventes de extracción apropiados cuando se usan tecnologías organosolv. Las soluciones alcalinas rompen el enlace cruzado de ácido ferúlico entre la lignina y las hemicelulosas y degradan la lignina.

La estructura exacta de la protolignina (es decir, la lignina no tratada que se encuentra naturalmente en las plantas) sigue sin estar clara. En la mayoría de los casos, la estructura de la lignina se modifica durante su aislamiento, y es diferente a la de la protolignina<sup>[26]</sup>. Además, se han desarrollado varios métodos novedosos para la elucidación de estructuras de ligninas nativas y modificadas. También se han estudiado y comparado las diferencias de la distribución, estructura y morfología de la lignina en especies herbáceas y leñosas, proponiendo macroestructuras de lignina y explicando el potencial en generación de bioproductos de ésta de especies agrícolas como en el caso de la Figura 6, donde se sugiere la estructura química de la lignina de paja de trigo<sup>[27]</sup>.



**Figura 6.** Tentativa de estructura química de la lignina de paja de trigo<sup>[27]</sup>.

#### 1.2.4. Extractivos

Los extractivos son los componentes no estructurales de la biomasa lignocelulósica, solubles en agua o en disolventes orgánicos neutros como el etanol y el hexano, cuya cantidad varía entre diferentes biomásas lignocelulósicas. Los extractivos son fuentes de diversos biopolímeros como terpenos, terpenoides, esteroides, grasas, lípidos, proteínas, ceras y compuestos fenólicos como lignanos, taninos y estilbenos<sup>[28]</sup>.

Los terpenoides (también conocidos como isoprenoides debido a sus estructuras derivadas del isopreno) son populares comercialmente debido a su uso en sabores y fragancias de alimentos y propiedades medicinales<sup>[29]</sup>. Los compuestos fenólicos ayudan a proteger la biomasa de los ataques microbianos y fúngicos, aunque normalmente se erosionan como en el caso de las resinas en los árboles vivos. Tienen estructuras químicas idénticas a las de la lignina con una mayor cantidad de fracciones de siringol y guaiacol. La pectina se puede encontrar entre los microfilamentos de celulosa en la pared celular<sup>[16]</sup>.

### 1.2.5. Ceniza y minerales

La ceniza es el residuo sólido inorgánico no combustible que queda después de la quema completa de los residuos de biomasa, que incluye elementos y minerales como silicatos, carbonatos, fosfatos, calcio, magnesio, sodio, potasio, etc.<sup>[30]</sup>. La sílice, un componente principal de la ceniza de biomasa, está presente como silicatos en las plantas. En plantas más grandes como los árboles, los silicatos ayudan a fortalecer los tejidos de soporte como la corteza. El contenido de cenizas es bastante variable aunque, por lo general, la biomasa leñosa tiene un contenido de cenizas muy bajo en comparación con los residuos agrícolas<sup>[16]</sup>. Las cenizas también podrían contener algo de carbón no quemado producido como resultado de una combustión incompleta y un uso ineficiente del combustible en calderas y reactores industriales.

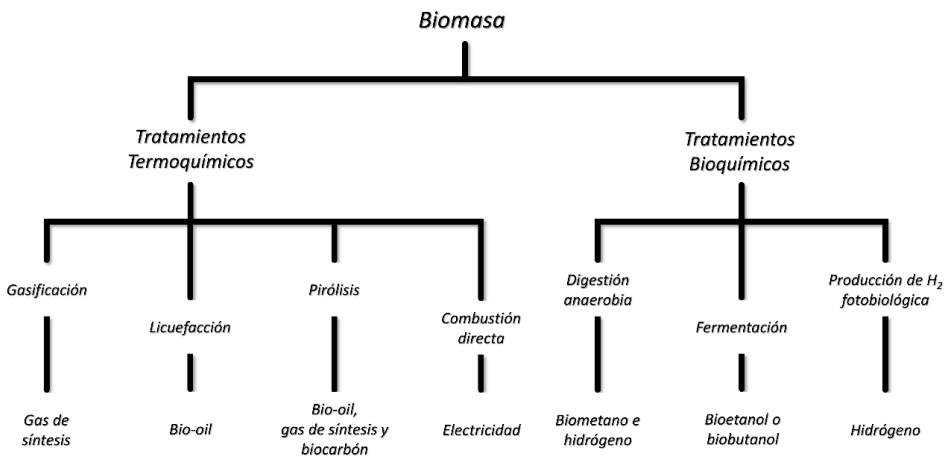
Una buena comprensión de las propiedades físicas y químicas de las cenizas lignocelulósicas es importante para predecir la formación de depósitos en la caldera durante la gasificación o la incineración. Las cenizas de fondo y las volantes son los dos tipos de cenizas que se producen durante la degradación termoquímica de la biomasa. Tienen propiedades fisicoquímicas variables debido a las diferentes condiciones de operación, el tipo de biomasa y los sistemas de conversión de biomasa utilizados<sup>[31]</sup>. Los metales pesados volátiles presentes en las cenizas podrían tener graves efectos ambientales si no se gestionan y eliminan adecuadamente.

## **2. TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA EN PRODUCTOS ALTAMENTE RENTABLES Y ENERGÉTICOS**

Durante miles de años, el proceso térmico del fuego ha sido una fuente de calor y combustible para cocinar, mientras que la fermentación bioquímica de frutas, granos y vegetales ha permitido la conservación de alimentos y bebidas. Estas vías

de conversión de biomasa están arraigadas en la experiencia humana y continúan evolucionando con la tecnología para satisfacer nuestras demandas de energía.

Como muestra el diagrama de flujo de la Figura 7, la biomasa se puede convertir en combustibles, productos químicos o energía eléctrica a través de procesos termoquímicos y bioquímicos. Los procesos termoquímicos utilizan calor y catalizadores, mientras que los procesos bioquímicos utilizan enzimas y microorganismos.



**Figura 7.** Distribución de las vías de conversión de la biomasa en productos energéticos.

A pesar del tiempo, ninguno de los dos procesos ha sido capaz de transformar la biomasa lignocelulósica (sin combustión) a la escala industrial masiva que tienen las industrias petrolera y petroquímica en el procesamiento de hidrocarburos. De hecho, el éxito de las industrias del petróleo puede ser la razón por la que ciertos procesos de conversión de biomasa han estado poco desarrollados hasta la fecha. Pero el auge de los combustibles derivados del petróleo también es uno de los principales impulsores del enfoque actual en la

transformación de la biomasa debido al papel de la primera en la contaminación y el cambio climático.

Los biocombustibles, que se han producido a través del procesamiento bioquímico de cultivos de almidón y azúcar, han tenido el mayor impacto a nivel mundial, especialmente como aditivo de combustible en Brasil y Estados Unidos, a partir de caña de azúcar y maíz, principalmente. Sin embargo, el procesamiento termoquímico tiene varias ventajas sobre los procesos bioquímicos, incluidos tiempos de reacción mucho más cortos, costos de catalizador más bajos, una gama más amplia de opciones de alimentación del combustible y un riesgo mucho menor de contaminación del proceso.

El uso de combustibles, productos químicos y materiales derivados de residuos de biomasa renovable, especialmente residuos lignocelulósicos, podría reducir la dependencia de los recursos petroquímicos y ayudar a mitigar el cambio climático al tiempo que aborda los problemas del medio ambiente, la seguridad energética y el desarrollo rural. Se proyecta que la investigación y el desarrollo en recursos de biomasa podrían resultar en más del 30% del reemplazo de combustibles fósiles en un futuro cercano por biocombustibles, bioquímicos y biomateriales.

### 2.1. *BIOCOMBUSTIBLES*

Los biocombustibles producidos a partir de biomasa lignocelulósica se consideran alternativas neutras en carbono a los recursos de petróleo convencionales en el sector del transporte y la energía. Los biocombustibles pueden existir en forma líquida (por ejemplo, bio-oil, bioetanol, biobutanol, biodiésel, combustible para aviones, etc.) y gaseosa (por ejemplo, gas de síntesis, biogás, biometano y biohidrógeno). La producción de estos combustibles se puede lograr a través de vías de conversión bioquímica y termoquímica específicas del producto. La pirólisis, la licuefacción, la torrefacción, la gasificación, la síntesis de Fischer-Tropsch y la transesterificación son algunos ejemplos de tecnologías de

conversión termoquímica, mientras que las tecnologías de conversión bioquímica incluyen principalmente hidrólisis enzimática, fermentación y digestión anaeróbica<sup>[32,33]</sup>.

La pirólisis y la licuefacción son los dos métodos termoquímicos principales de conversión de biomasa en líquido que se utilizan para obtener bio-oil a partir de biomasa. La cantidad y la calidad del bio-oil dependen en gran medida de las condiciones de funcionamiento, como la temperatura, la velocidad de calentamiento, la presión, el tiempo de residencia, los catalizadores, la concentración de materia prima, el tipo de reactor y las propiedades de la biomasa. En comparación con la pirólisis lenta que produce mayores cantidades de biocarbón, la pirólisis rápida da como resultado rendimientos elevados de bio-oil debido a una velocidad de calentamiento más rápida, un tiempo de residencia de vapor más corto y una evacuación rápida de los vapores de hidrocarburos<sup>[34]</sup>.

El bio-oil producido a partir de biomasa lignocelulósica contiene diferentes proporciones de productos de degradación de celulosa, hemicelulosa y lignina. El bio-oil es un producto líquido oxigenado que contienen mezclas variadas de aldehídos, cetonas, ácidos, alcoholes, fenoles, carbonilos, vainillina, ésteres, éteres, catecoles, piranonas, etc.<sup>[35]</sup>. Compuestos como alcoholes, aldehídos, ésteres, azúcares, cetonas y furanos se producen durante la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa<sup>[36]</sup>. Por el contrario, la lignina se degrada en catecoles, guaiacoles, siringoles y fenoles.

El etanol producido a partir de biomasa a través de la hidrólisis enzimática y la fermentación microbiana se puede mezclar con gasolina para su uso como combustible para el transporte. Comparado con los combustibles convencionales, el bioetanol tiene numerosas ventajas como una fracción de oxígeno de alrededor del 35%, que mejora su combustión y minimiza la emisión de CO, NO, NO<sub>x</sub>, partículas e hidrocarburos<sup>[37]</sup>.

El biobutanol está considerado ampliamente como una alternativa emergente al bioetanol debido a sus mejores propiedades de combustión y su alto contenido de energía (30% más que el bioetanol)<sup>[38]</sup>. En comparación con el bioetanol, el biobutanol se puede usar en su forma pura o mezclado con gasolina en proporciones flexibles para usar en motores de vehículos existentes sin ninguna modificación mecánica. Esto contrasta con el bioetanol, que requiere la modificación del motor para su uso en forma pura.

El biometano se ha convertido en un combustible prometedor en vehículos pesados debido a su baja densidad, alto poder calorífico y eficiencia térmica. El biometano se puede producir a partir de diferentes categorías de biomasa lignocelulósica mediante digestión anaerobia o biometanización. El biometano se emplea como sustituto del gas natural de origen fósil para la generación combinada de calor y electricidad o como fuente de energía en áreas rurales para cocinar, calentar y generar electricidad<sup>[39]</sup>.

Al igual que el biometano, el gas de síntesis se puede utilizar para la generación de electricidad a niveles de alta eficiencia o como combustible limpio en plantas de ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC). El gas de síntesis se compone principalmente de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con trazas de gases orgánicos de cadena corta. El gas de síntesis se puede utilizar para producir combustibles de hidrocarburos líquidos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch utilizando catalizadores a base de metales de transición. El proceso de Fischer-Tropsch también se considera una de las tecnologías de conversión de gas a líquido más importantes junto con la fermentación de gas de síntesis<sup>[40]</sup>. En comparación con el proceso de Fischer-Tropsch, la fermentación de gas de síntesis es una tecnología de conversión biológica que utiliza bacterias anaerobias (acetógenos).

El hidrógeno es un portador de energía limpia con un contenido energético extremadamente alto, casi tres veces mayor que la gasolina. Se han aplicado

varios enfoques para la producción biológica de hidrógeno a partir de biomasa lignocelulósica mediante fotofermentación y fermentación oscura<sup>[41]</sup>. La producción de biohidrógeno a partir de la fotofermentación se produce en presencia de luz y microorganismos, que actúan como convertidores biológicos catalizados por enzimas nitrogenasas. Por otro lado, la fermentación oscura se lleva a cabo sin luz con la ayuda de bacterias anaerobias<sup>[42]</sup>. El hidrógeno también se puede producir a través de la gasificación de agua subcrítica y supercrítica de biomasa lignocelulósica<sup>[43,44]</sup>.

La transesterificación es una de las rutas más comunes para la producción de biodiésel a partir de residuos lignocelulósicos<sup>[45]</sup>. La reacción de transesterificación es una reacción reversible similar a la hidrólisis, excepto que el agua se reemplaza por alcohol. El proceso involucra la reacción química del aceite vegetal con un alcohol para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiésel) y glicerol. El biodiésel es un combustible renovable, no tóxico y respetuoso con el medio ambiente que se puede utilizar como combustible de sustitución en motores diésel sin modificar el motor o mezclado con diésel convencional en proporciones adecuadas<sup>[46]</sup>.

### 2.2. PRODUCTOS BIOQUÍMICOS

La biomasa lignocelulósica está emergiendo como un sustrato útil para la producción de productos químicos de valor añadido debido a las propiedades químicas de sus principales biocomponentes: celulosa, hemicelulosa y lignina. En la actualidad, los productos químicos de plataforma que se utilizan comercialmente son principalmente propileno, benceno, etileno, xileno y tolueno, siendo los principales precursores de polímeros y resinas. La degradación termoquímica de lignina tiene el potencial de producir la mayoría de compuestos aromáticos debido a su naturaleza aromática. En cambio, la celulosa y la

hemicelulosa tienen mejor aceptación en procesos térmicos que den lugar a compuestos alifáticos de bajo peso molecular.

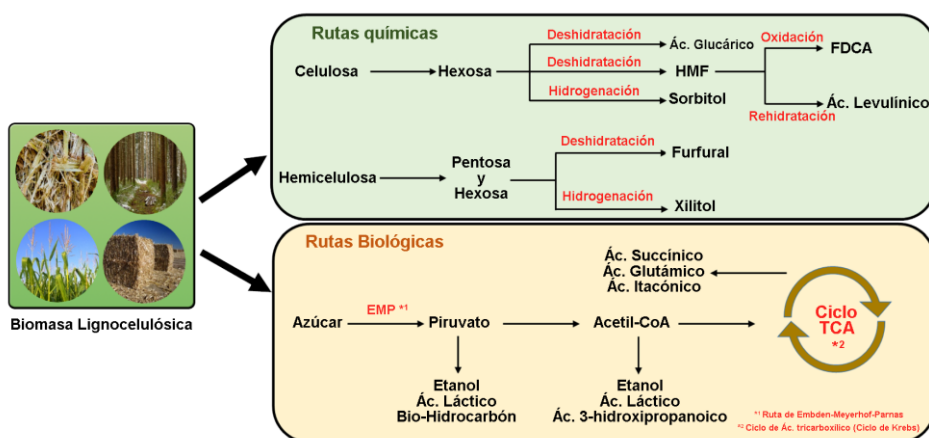
La hidrólisis enzimática o química de la celulosa se puede utilizar para producir glucosa, que se procesa para dar productos químicos de plataforma como el ácido levulínico y el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), los cuales son compuestos interesantes en la producción de diferentes productos químicos orgánicos de alto valor, compuestos aromatizantes, polímeros y aditivos para combustibles debido a sus variedades funcionales<sup>[47]</sup>.

El xilitol (alcohol de azúcar C<sub>5</sub>) es una sustancia química que se produce a partir de la hidrólisis de la hemicelulosa y sus compuestos derivados, como la xilosa, el xilano, la arabinosa y otros azúcares, que son solubles en ácidos diluidos. El xilitol se puede utilizar como alternativa a la sacarosa en edulcorantes alimentarios, en aplicaciones farmacéuticas y de recubrimiento<sup>[48]</sup>. En la actualidad, el xilitol se produce por la reducción química de la xilosa y sus compuestos derivados en condiciones alcalinas.

La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) y el ácido gálico son dos sustancias químicas que recientemente han atraído el interés como materiales monoméricos iniciales para la producción de nuevos polímeros como poliésteres, resinas epoxi y policarbonatos<sup>[49]</sup>. La vainillina se puede producir mediante la despolimerización de una solución acuosa de lignina, es decir, rompiendo su estructura con oxidantes a altas temperaturas y presiones y con un pH dentro del rango alcalino<sup>[50]</sup>.

La vainillina se utiliza en la industria alimentaria debido a su sabor a vainilla y en la industria farmacéutica para la producción de herbicidas, fármacos, agentes antiespumantes y como intermediario para la síntesis de productos químicos finos<sup>[51]</sup>. El ácido gálico tiene muchos beneficios fitoquímicos y se usa como

antioxidante en las formulaciones de té, la fabricación de papel, los tintes de tinta y las industrias de curtido. El furfural es otra valiosa plataforma química de gran producción a partir de la hidrólisis de ácido sulfúrico concentrado de residuos forestales o agrícolas. A menudo, se emplea en la refinación de aceite lubricante y como intermediario para la producción de sustancias químicas como furano, alcohol furfurílico y tetrahydrofurano<sup>[52]</sup>. Se pueden obtener otros productos químicos de plataforma de valor añadido a partir de biomasa lignocelulósica a través de rutas biológicas o químicas, como se muestra en la Figura 8.



**Figura 8.** Rutas de conversión de productos químicos de plataforma producidos de biomasa lignocelulósica. HMF 5-hidrometilfurfural, FDCA ácido 2,5-furandicarboxílico. Adaptado de Okolie y col.(2021)<sup>[7]</sup>.

### 2.3. BIOPLÁSTICOS Y BIORESINAS COMPUESTAS

Los bioplásticos son alternativas sostenibles a los productos plásticos que se usan en la vida cotidiana, la industria textil, el cuidado de la salud, la electrónica y las aplicaciones de embalaje. En los últimos años, los materiales bioplásticos están surgiendo como posibles alternativas para complementar y reemplazar paulatinamente a los plásticos derivados del petróleo. En comparación con los plásticos de base petroquímica, los bioplásticos se producen sintéticamente a

partir de biomasa lignocelulósica, que es biodegradable y reduce los impactos ambientales<sup>[53]</sup>. La mayoría de plásticos petroquímicos no son biodegradables y plantean problemas de eliminación efectivos, ya que se acumulan en vertederos y océanos durante cientos o miles de años, lo que acarrea graves problemas en los ecosistemas. Estos desafíos han estimulado el interés en los bioplásticos, que podrían ayudar a superar los desafíos ambientales y de sostenibilidad causados durante la producción, el uso y la eliminación de plásticos sintéticos.

Los bioplásticos pueden cumplir los criterios de productos de base biológica y biodegradables, que son compostables y propensos a descomponerse en condiciones naturales o estimuladas. Los precursores de los bioplásticos se pueden producir a partir de microorganismos, celulosa, proteínas y lípidos.

Existen otras formas de plásticos a base de biomasa conocidos como bioplásticos directos o productos químicos directos (de base biológica), como el biopropileno (bio-PP), el tereftalato de biopolietileno (bio-PET) y el biopolietileno (bioPE). El término “drop-in” aparece para estos bioplásticos dado que su fabricación utiliza la mayoría de las vías, infraestructura y maquinaria que los plásticos petroquímicos, excepto que su materia prima precursora es la biomasa de origen vegetal. Sin embargo, debido a la falta de restricciones tecnológicas y economía de escala, el costo de producción de los bioplásticos directos es comparativamente más caro que los plásticos petroquímicos en el mercado actual.

Las bioresinas compuestas producidas a partir de biomasa lignocelulósica también están ganando popularidad como alternativas a los compuestos reforzados con fibras naturales al ser más respetuosos con el medio ambiente, su mayor durabilidad y biodegradabilidad<sup>[54]</sup>. Como sugiere su nombre, las bioresinas compuestas son una combinación de recursos petroquímicos (es decir, plásticos convencionales) y biomasa renovable (es decir, residuos lignocelulósicos). Las bioresinas compuestas se refieren a materiales compuestos formados por el

refuerzo de fibras naturales con matriz orgánica o biopolímeros. La fase matriz está hecha de materiales orgánicos o biopolímeros, mientras que las fibras pueden estar formadas por biomasa lignocelulósica u otros desechos biogénicos. Las fibras ayudan a mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros y los protegen contra la degradación ambiental<sup>[55]</sup>.

### *2.4. MATERIALES ESPECIALES DE CELULOSA*

La celulosa es uno de los recursos de biopolímeros renovables más abundantes en la tierra. En los últimos años, ha habido una creciente atención hacia el uso de celulosa para producir materiales especiales debido a su bajo costo, disponibilidad, no toxicidad, capacidad de renovación y respeto por el medio ambiente<sup>[56]</sup>. Sin embargo, debido a la naturaleza compleja de su procesamiento químico, las aplicaciones importantes de la celulosa se basan en su disolución. Aunque la disolución también es un reto desafiante debido a que no se disuelve ni funde en los disolventes acuosos y orgánicos populares, por lo que es importante desarrollar disolventes económicos y respetuosos con el medio ambiente.

La regeneración de celulosa proporciona una ruta simple para transformar la celulosa natural en diferentes formas de materiales útiles. En el primer paso, la celulosa en bruto se disuelve mediante métodos químicos o físicos, después de lo cual se regenera mediante un proceso de hilado<sup>[56]</sup>. La estructura y las propiedades de la celulosa producida se pueden controlar cambiando los parámetros de regeneración, por ejemplo, temperatura, tiempo y coagulantes. En consecuencia, la celulosa regenerada existe en diferentes formas: fibras, polvos, hidrogeles, aerogeles, microesferas, perlas, películas, etc.

### *2.5. MATERIALES ESPECIALES DE LIGNINA*

Cada año se generan enormes cantidades de lignina en todo el mundo como subproductos de la producción de celulosa. Sin embargo, la mayor parte de la

lignina extraída de la biomasa lignocelulósica para su uso en la industria de la pulpa y el papel se quema como combustible de bajo valor en calderas para la recuperación de energía<sup>[57]</sup>. Solo una pequeña fracción de la lignina se aísla del licor de pulpa gastado y se utiliza para la producción de productos especiales. A pesar de las propiedades únicas de la lignina y sus derivados, como la biodegradabilidad, las propiedades adhesivas, la alta estabilidad térmica y las propiedades antioxidantes, la lignina sigue siendo un material muy infrautilizado. Algunas aplicaciones de la lignina, más allá de la industria de la pulpa y el papel, incluyen su uso como agente aglutinante y dispersante en diversas industrias y como sustituto de los compuestos fenólicos en los sistemas de resinas, aglutinante para pellets de biomasa, epóxidos, adhesivos, plaguicidas , insecticidas, poliolefinas, antioxidantes, antimicrobianos y baterías<sup>[58]</sup>.

### *2.6. MATERIALES MULTIFUNCIONALES DE CARBONO*

El biocarbón es el principal producto de carbono de la biomasa a partir de procesos termoquímicos de diversa índole. El biocarbón es un producto carbonoso sólido obtenido de la descomposición térmica de biomasa lignocelulósica y otros desechos biogénicos en un proceso con escaso o limitado suministro de oxígeno<sup>[59]</sup>. El biocarbón consiste principalmente en carbono aromático y otros componentes inorgánicos, como metales alcalinos y alcalinotérreos. Este material tiene propiedades únicas en cuanto a su estructura, reactividad, funcionalidad y composición. Algunas de las aplicaciones emergentes del biocarbón se realizan en la agricultura (para mejorar la fertilidad del suelo, la productividad de los cultivos y fijar carbono orgánico al suelo), así como en la adsorción de metales pesados y contaminantes orgánicos de aguas residuales y suelos contaminados, soporte de catalizadores, captura de dióxido de carbono, rellenos de biocompuestos y en la síntesis de carbón activo y otros materiales de carbón multifuncional<sup>[60]</sup>.

Otra tecnología prometedora, que utiliza biomasa lignocelulósica, está en la producción de carbón activo. Este enfoque es importante para mitigar los desafíos ambientales, como la contaminación del aire y del agua y la acumulación de desechos agrícolas. El carbón activo se puede preparar a partir de biomasa lignocelulósica en dos pasos principales. En el primer paso, la biomasa se convierte en biocarbón a través de tecnologías de conversión termoquímica como la carbonización, la pirólisis o la gasificación mediante calentamiento bajo niveles controlados de oxígeno a altas temperaturas<sup>[61]</sup>. La humedad, los compuestos e hidrocarburos volátiles se eliminan de la biomasa lignocelulósica durante este proceso, que normalmente va acompañado de producción de bio-oil. En el siguiente paso, el carbón producido se somete a una activación física o química para producir carbón activo.

La activación química implica la carbonización y la activación que ocurren simultáneamente usando ácidos o metales alcalinos como NaOH, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y ZnCl<sub>2</sub><sup>[62]</sup>. Por el contrario, la activación física utiliza agentes activadores como O<sub>2</sub> (aire), CO<sub>2</sub> y vapor de agua. El carbón activo se puede producir a partir de una amplia variedad de biomasa lignocelulósica, como cáscara de arroz, posos de café, tallos de algodón, cáscara de coco, piña, serrín de madera de pino y paja de trigo, entre otros.

El carbón activo normalmente tiene un área superficial de casi 1.500 m<sup>2</sup>/g, que es aproximadamente 50 veces mayor que el área superficial del biocarbón<sup>[63]</sup>. El carbón activo se usa ampliamente como adsorbente debido a sus propiedades versátiles, como el tamaño de poro, la elevada área superficial y la estructura microporosa<sup>[34]</sup>. Estas características mejoran la reactividad de la superficie y la accesibilidad de los reactivos gas/líquido en la superficie del poro interno del carbón activo<sup>[62]</sup>. Se pueden encontrar aplicaciones del carbón activo en múltiples sectores, como la adsorción de contaminantes o partículas del flujo de gas y aguas residuales, industrias químicas como catalizador o soporte de catalizadores,

industrias electroquímicas como electrodos de baterías y capacitores, industrias farmacéuticas (administración de fármacos y antídoto para la adsorción de toxinas y sobredosis de fármacos) y otros sectores comerciales.

Los nanotubos de carbono (CNT) están emergiendo como uno de los materiales de carbono unidimensionales más disruptivos debido a sus exclusivas estructuras con propiedades optoelectrónicas, electrónicas, fisicoquímicas y mecánicas<sup>[64]</sup>. Los CNT son cilindros largos hechos de átomos de carbono unidos covalentemente. Los CNT se pueden sintetizar mediante la degradación a alta temperatura de hidrocarburos o sustratos inorgánicos en presencia de un catalizador. También se han utilizado materiales lignocelulósicos para sintetizar CNT, como es el caso de la paja de arroz, la cáscara de arroz, la fibra de madera, el bambú, el serrín de madera, la celulosa y la lignina purificada. Algunas aplicaciones potenciales de los CNT incluyen dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, catálisis, sistema de almacenamiento de hidrógeno, automoción, escudos electromagnéticos, materiales compuestos de construcción, sensores, pantallas de emisión de campo y fuentes de radiación<sup>[65]</sup>.

Los nanocuernos de carbono (CNC) representan otra categoría de nanoestructuras de carbono con forma cónica que contienen jaulas cerradas de átomos de carbono con enlaces en los orbitales  $sp^2$ <sup>[66]</sup>. Al igual que los CNT, los CNC pertenecen a la categoría de materiales de carbono unidimensionales. Sin embargo, los nanotubos de carbono exhiben propiedades excepcionales, que incluyen alta estabilidad química, baja toxicidad, elevada área de superficie específica, excelentes propiedades catalíticas, alta resistencia a la oxidación, buena conductividad y porosidad<sup>[67]</sup>.

Es importante destacar la ausencia total de impurezas de metales de transición en los CNC, lo cual se considera como la principal ventaja en comparación con los CNT contaminados con metales en su producción<sup>[67]</sup>.

### 3. TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS APLICADOS A BIOMASA

El creciente consumo de energía, la creciente demanda de combustibles fósiles, el aumento de los precios de los combustibles y los crecientes niveles de emisiones de gases de efecto invernadero son algunos de los problemas que contribuyen a la necesidad de un cambio global hacia las energías renovables. Los materiales lignocelulósicos tienen un enorme potencial para proporcionar energía y productos de valor agregado a través de diferentes tipos de tecnologías de conversión. Algunos ejemplos de procesos termoquímicos son la licuefacción, la pirólisis, la gasificación, la torrefacción, la carbonización, la transesterificación y los procesos catalíticos.

Los procesos termoquímicos convierten la biomasa en biocombustibles y bioproductos en presencia de calor y químicos. La combustión directa de biomasa oxida la materia dando óxidos de carbono, agua y cenizas en una reacción exotérmica dando calor, mientras que los otros métodos producen un intermedio energético como por ejemplo el bio-oil, aunque pueden ser referidos igualmente como biocombustibles<sup>[68]</sup>.

En los procesos de conversión termoquímica, las materias primas se someten a la descomposición térmica de los componentes orgánicos independientemente de la materia fermentable microbianamente (es decir, sacáridos) y los componentes no fermentables (es decir, lignina) para producir biocombustibles y componentes básicos bioquímicos. En comparación con los procesos de conversión biológica, los métodos termoquímicos tienen velocidades de reacción

más rápidas debido a la participación de altas temperaturas, presiones y catalizadores<sup>[69]</sup>.

La composición y las características de la biomasa afectan en gran medida los parámetros del proceso, la velocidad de reacción, así como los rendimientos y la calidad de los productos de conversión. La ceniza incluye materia mineral que permanece como residuo después de la combustión. Un mayor contenido de cenizas podría resultar perjudicial por la formación de aglomeraciones y problemas de sinterización y corrosión durante la conversión termoquímica, especialmente en la combustión, pirólisis, gasificación y combustión<sup>[70]</sup>. Además, un mayor contenido de humedad en la biomasa conlleva mayores requerimientos energéticos para secar la materia prima antes de iniciar su conversión termoquímica y reduce el poder calorífico del biocombustible. El poder calorífico del producto de conversión se puede mejorar con contenidos más bajos de humedad, oxígeno y cenizas.

### *3.1. COMBUSTIÓN*

Ya sea quemando biomasa en calderas de combustión de carbón convencionales, quemando carbón junto con biomasa o combustionando residuos orgánicos en general, la tecnología de combustión para producir energía eléctrica proporciona un enfoque atractivo para el control de la contaminación y el uso eficiente tanto del combustible fósil como de los residuos de biomasa. Esto se debe a que los combustibles de biomasa se consideran combustibles neutros en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ya que utilizan el mismo dióxido de carbono durante su crecimiento, siempre y cuando no se haga un uso indiscriminado de los recursos y se gestione bien su repoblación o reposición<sup>[71]</sup>.

La mayoría de las plantas de bioenergía utilizan sistemas de combustión directa y, en la actualidad, sigue suponiendo más del 95% de la energía de biomasa en el mundo. Estas plantas queman biomasa directamente para producir vapor a alta

presión que impulsa un generador de turbina para producir electricidad. El combustible para calderas puede incluir astillas de madera, gránulos, serrín o bio-oil. En algunas industrias de biomasa, el vapor extraído o gastado de la central eléctrica también se utiliza para procesos de fabricación o para calentar edificios. Estos sistemas combinados de calor y electricidad aumentan en gran medida la eficiencia energética general a aproximadamente un 80%, en comparación con los sistemas estándar solo de electricidad de biomasa con eficiencias de aproximadamente un 20%<sup>[72]</sup>.

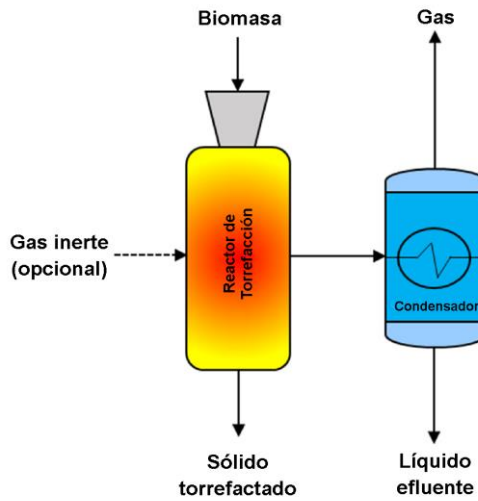
Existen un gran número de tecnologías de combustión, ya que es el proceso que más extendido está en el uso de biomasa a nivel mundial desde hace años, y la mayoría sigue teniendo problemas de rendimiento en la combustión de biomasa dependiendo de los diseños de sistemas, las propiedades de las materias primas y el impacto ambiental. El diseño y la selección del reactor de combustión están dictados tanto por el tipo de combustible como por el uso final. La combustión de biomasa implica una variedad de tecnologías, desde fuegos abiertos primitivos y estufas de cocina tradicionales hasta hornos altamente controlados utilizados para la generación de energía y aplicaciones combinadas de calor y energía. El aumento del uso de pequeños sistemas de combustión de biomasa para la generación de energía distribuida también se ha vuelto motivo de estudio por el mayor riesgo de exposición a emisiones contaminantes, entre otros factores ambientales, como el ruido, los olores y las emisiones fugitivas (por ejemplo, polvo y escorias). A pesar de estas preocupaciones, se han logrado avances en la reducción de las emisiones de los sistemas de combustión y en la mejora de la medición y el control de las emisiones<sup>[73]</sup>.

#### 3.2. TORREFACCIÓN

La torrefacción es una tecnología termoquímica limpia y prometedora que a menudo se utiliza como pretratamiento térmico de los recursos lignocelulósicos<sup>[74]</sup>.

Existen numerosas evidencias por las cuales la torrefacción mejora el rendimiento de los procesos de conversión termoquímica como la pirólisis, la licuefacción y la gasificación al eliminar la humedad y degradar parcialmente la biomasa<sup>[75]</sup>. La torrefacción ha recibido una atención sustancial no solo porque la biomasa torrefactada y densificada ostenta mejores propiedades, sino que las tecnologías vinculadas con la torrefacción están cerca de ser comercializables. Algunas de las mejoras en las propiedades de la biomasa torrefactada en comparación con la biomasa cruda son la hidrofobicidad, fácil triturado, mayor poder calorífico, bajo contenido de humedad y óptimo pelletizado<sup>[74]</sup>. La torrefacción consigue un aumento del porcentaje de carbono y la reducción del contenido de oxígeno, lo que mejora el poder calorífico de la biomasa.

La Figura 9 ilustra un diagrama de flujo típico del proceso de torrefacción. La torrefacción es el proceso de secado de la materia prima típicamente a un rango de temperatura de 200 a 300 °C en atmósfera inerte. El rango de temperatura determina el tipo de torrefacción, que se puede clasificar en suave (200-235 °C), moderada (235-275 °C) y severa (275-300 °C)<sup>[76]</sup>. También se puede considerar como el calentamiento lento de la biomasa en condiciones libres de oxígeno. La materia volátil que se emite durante el proceso de torrefacción pasa al condensador en forma de vapores calientes para su condensación. El producto líquido condensado de la torrefacción contiene agua y ácidos carboxílicos junto con trazas de aldehídos, cetonas, éteres, ésteres y alcoholes<sup>[77]</sup>. Los gases no condensables contienen CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y trazas de H<sub>2</sub>. Los sólidos torrefactados que quedan tienen propiedades similares al carbón y, por lo tanto, pueden usarse como alternativas ecológicas. La ventaja de utilizar la torrefacción es que no emite ningún gas de efecto invernadero. En cambio, fija el carbono en forma de biomasa densificada y deshidratada para su posterior procesamiento termoquímico.



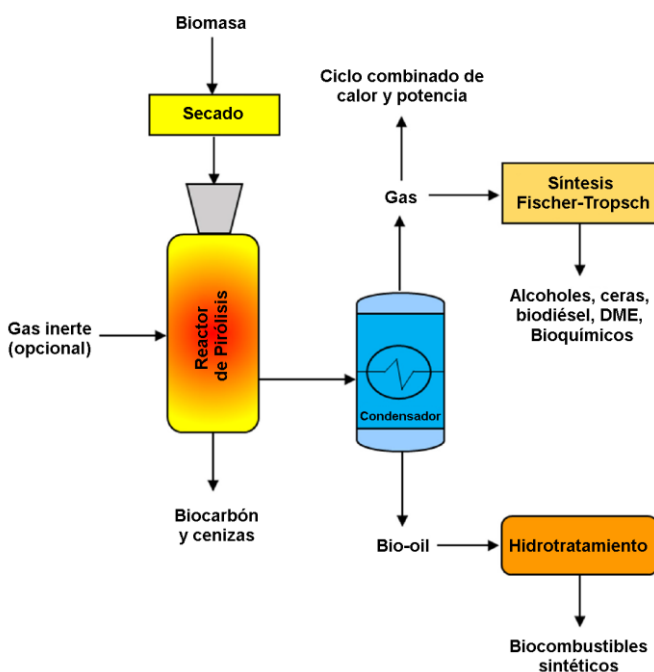
*Figura 9. Representación del típico proceso de torrefacción de biomasa.*

### 3.3. PIRÓLISIS

En la pirólisis, la materia orgánica presente en la biomasa sufre una reacción de descomposición termoquímica irreversible para producir biocombustibles. Las tecnologías de pirólisis se pueden clasificar en lentas, intermedias y rápidas. La rápida velocidad de calentamiento y los tiempos de residencia de vapor cortos dan como resultado una condensación de los vapores de hidrocarburos volátiles en bio-oil, mientras que la pirólisis lenta da como resultado una mayor producción de biocarbón debido a la carbonización más lenta de la biomasa debido a la velocidad de calentamiento lenta y el tiempo de residencia de vapor más largo<sup>[78]</sup>.

La pirólisis es un método de craqueo térmico de biomasa a temperaturas elevadas de 300-700 °C en ausencia de oxígeno para obtener bio-oil, biocarbón y gases no condensables ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  y  $CO_2$ ). El bio-oil contiene una fase orgánica y una fase acuosa. La fase orgánica del bio-oil consiste en alquitrán y compuestos más pesados ricos en hidrocarburos que se pueden procesar para obtener combustibles limpios para el sector del transporte. El bio-oil es un producto que

requiere mejorarse a través de procesos catalíticos y no catalíticos para eliminar los compuestos de oxígeno, nitrógeno y azufre, que reducen el poder calorífico del combustible y podrían generar emisiones de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  durante la combustión<sup>[79]</sup>. La fase acuosa del bio-oil contiene agua, ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, fenoles, alcoholes, ácidos y otros productos bioquímicos<sup>[80]</sup>. La fase gaseosa, especialmente  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , se puede convertir en hidrocarburos líquidos a través de la síntesis catalítica de Fischer-Tropsch. La Figura 10 muestra un diagrama de flujo de proceso típico para la pirólisis.



**Figura 10.** Representación típica del proceso de pirólisis de biomasa.

La tecnología de pirólisis puede utilizar una amplia variedad de biomasa lignocelulósica para obtener energía sostenible. Las características de los productos de la pirólisis varían considerablemente según la temperatura del proceso, la velocidad de calentamiento, la composición de la biomasa y el tiempo de residencia, como se comentará en posteriores apartados.

#### 3.3.1. *Pretratamientos en la pirólisis de biomasa*

La composición de la biomasa lignocelulósica particular utilizada para la pirólisis tiene un importante efecto sobre los productos de la pirólisis. Por ejemplo, en el bio-oil, el levoglucosano y los anhidro azúcares oligoméricos son precursores muy importantes de productos esenciales en las industrias química y farmacéutica. Para asegurar mayores rendimientos de estos compuestos, la atención debe centrarse en las reacciones de pirólisis para que se favorezca la despolimerización de la celulosa sobre su fragmentación<sup>[81]</sup>. En consecuencia, el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica se lleva a cabo para favorecer selectivamente ciertas reacciones de pirólisis que darán como resultado la formación de los productos deseados.

Las estrategias de pretratamiento para la biomasa lignocelulósica se pueden clasificar en pretratamientos físicos, químicos, térmicos y biológicos.

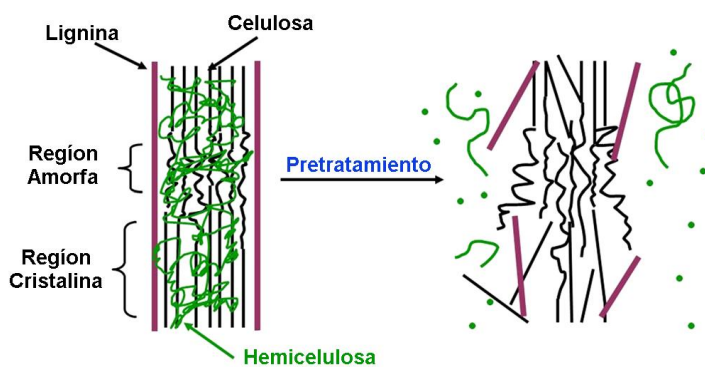
##### □ *Pretratamientos físicos*

Los métodos de pretratamiento físico incluyen lavado, triturado, densificación y extrusión. El lavado de la materia prima de biomasa puede eliminar la mayor parte del álcali presente en la biomasa, ya que son fácilmente solubles en agua. Esto es necesario si se desea un alto rendimiento a líquidos<sup>[82]</sup>. El triturado es una operación común de pretratamiento de reducción de tamaño que reduce el material de biomasa a tamaños más pequeños. A continuación, la biomasa triturada se tamiza para obtener tamaños de partículas adecuados para el proceso de pirólisis seleccionado. Se logra una mejor transferencia de calor y masa cuando se utilizan tamaños de partículas más pequeños debido al aumento del área superficial de biomasa por unidad de masa. La densificación (pelletización) se utiliza para compactar materiales de biomasa como serrín, astillas de madera, paja en sólidos empaquetados uniformemente. Este proceso altera las propiedades físicas de la biomasa, así como su contenido energético, al tiempo que simplifica

el proceso de manipulación, almacenamiento y transporte de la biomasa, además de facilitar la alimentación en procesos termoquímicos a mayor escala<sup>[83]</sup>.

#### □ *Pretratamientos químicos*

Las cantidades de minerales inorgánicos presentes en la biomasa afectan al proceso de pirólisis y, consecuentemente, su rendimiento. Se pueden obtener mayores cantidades de glucosa mediante el pretratamiento químico para la eliminación de hemicelulosa y lignina<sup>[84]</sup>.



**Figura 11.** Efecto del pretratamiento sobre el complejo de carbohidrato-lignina.

Los pretratamientos que aplican ácidos generalmente implican el uso de ácidos inorgánicos como el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido nítrico. Con ácido diluido, el proceso de reacción suele ser rápido y el ácido no necesita ser reciclado, mientras que, con ácido concentrado, la reacción de hidrólisis es lenta y requiere recuperación de ácido debido a su naturaleza tóxica y corrosiva. Sin embargo, se logra una tasa de conversión de azúcar muy alta usando ácido fuerte con una tasa de conversión superior al 90% tanto para celulosa como para hemicelulosa<sup>[85]</sup>.

Los pretratamientos con productos básicos consisten principalmente en eliminar la lignina disponible en la biomasa para mejorar la reactividad de los

polisacáridos residuales. El acetilo y otros sustitutos del ácido urónico presentes en la hemicelulosa, que restringen el acceso de las enzimas a la superficie de la celulosa y la hemicelulosa, también se eliminan durante el pretratamiento alcalino<sup>[86]</sup>.

Los pretratamientos que usan amoníaco transcurren a temperaturas elevadas reduciendo el contenido de lignina, descristalizando la celulosa y eliminando algunas hemicelulosas. Ejemplos de métodos de pretratamiento de amoníaco son la explosión de fibra de amoníaco (AFEX), la percolación de reciclaje de amoníaco (ARP) y el remojo en amoníaco acuoso (RAA). En AFEX se utiliza amoníaco líquido en el tratamiento de la biomasa. Estos métodos atacan la estructura de la lignocelulosa reduciendo la cantidad de lignina, eliminando porciones de hemicelulosa y descomponiendo la estructura cristalina de la celulosa<sup>[87]</sup>.

Una opción más innovadora para el pretratamiento de biomasa lignocelulósica es la utilización de líquidos iónicos. Estos son sustancias químicas, más respetuosos con el medio, que pueden hidrolizar fácilmente las paredes celulares de las plantas con la aplicación de calor moderado<sup>[84]</sup>. Los líquidos iónicos son materiales hechos solo de iones negativos y positivos, lo que les da sus propiedades únicas. Los líquidos iónicos se conocen como productos químicos verdes con propiedades únicas que incluyen alta estabilidad térmica, no inflamabilidad, baja volatilidad, reciclabilidad eficiente y menos toxicidad. Su baja presión de vapor los hace altamente recuperables y reduce el riesgo de exposición, evitando así la pérdida de solvente debido a la evaporación<sup>[88]</sup>.

Finalmente, se tienen los pretratamientos organosolv, un término abreviado para el método de pretratamiento con solvente orgánico que se usa comúnmente para extraer lignina con alta pureza que contiene pequeñas cantidades de hidroxilo fenólico y alifático de materiales lignocelulósicos con la ayuda de catalizadores ácidos o alcalinos. El método de pretratamiento organosolv permite

que los principales constituyentes de la biomasa se utilicen como materiales precursores para la conversión en biocombustibles y la producción de productos químicos, mientras que la lignina aislada se puede utilizar para otros fines<sup>[84]</sup>.

### ❑ *Pretratamientos térmicos*

Los métodos de pretratamiento térmico para materiales de biomasa incluyen secado, torrefacción y explosión de vapor. Dado que la mayoría de los materiales de biomasa contienen diversos grados de agua, el secado se puede utilizar como un proceso de pretratamiento para reducir el contenido de humedad en la biomasa y también mejorar la eficiencia del proceso de pirólisis en términos de consumo de energía. El secado de la biomasa antes de que se utilice para la pirólisis ayuda a evitar que el sistema de alimentación se obstruya debido al exceso de humedad en la materia prima y aumenta el contenido energético del bio-oil formado<sup>[89]</sup>.

La explosión de vapor se usa con frecuencia en el pretratamiento de biomasa debido a su bajo consumo de energía y uso mínimo de productos químicos. El vapor saturado a alta presión se pone en contacto con la biomasa en un reactor durante un breve intervalo que va desde unos segundos hasta un par de minutos, después de lo cual la presión se reduce bruscamente creando una descompresión explosiva en los materiales alimentados con la degradación de la interfase de las hemicelulosas y la matriz de la lignina.

### ❑ *Pretratamientos biológicos*

En estos procesos se utilizan microorganismos para degradar los constituyentes de la biomasa. Los microorganismos comúnmente utilizados son hongos de pudrición blanca, hongos de pudrición blanda y hongos de pudrición parda. Los hongos de la podredumbre blanca son generalmente los microorganismos naturales más importantes para la degradación de la lignina de los materiales lignocelulósicos debido a su oxidasa extracelular que ayuda a

degradar la lignina en agua y dióxido de carbono. La celulosa es degradada principalmente por hongos de pudrición parda, mientras que la celulosa y la lignina son degradadas por hongos de pudrición blanda y blanca. La capacidad de los hongos de pudrición blanca para degradar la lignina se debe a la presencia de lacasas y peroxidasas que actúan como enzimas durante la degradación de la lignina<sup>[90]</sup>. El método de pretratamiento biológico, aunque es muy lento, tiene un bajo requerimiento de energía, es seguro y más respetuoso con el medio ambiente.

#### 3.3.2. Tipos de pirólisis de biomasa

Hay varios tipos de procesos de pirólisis que difieren según sus condiciones de operación, los tiempos de residencia del gas y la distribución de productos del tratamiento pirolítico.

##### ▣ *Pirólisis lenta*

La pirólisis lenta ocurre, generalmente, durante un período de tiempo más largo (desde 5 min a días) utilizando velocidades de calentamiento que son bajas, habitualmente entre 1-50 °C/min, para producir carbón vegetal, gas y líquidos cuyos rendimientos dependen de la materia prima y el proceso utilizado. Los reactores de pirólisis que aceptan tamaños de partículas más grandes (>2 mm) pueden denominarse como reactores de pirólisis lenta<sup>[91]</sup>. La pirólisis lenta tradicional se emplea principalmente cuando el carbón vegetal es el producto preferido. Este proceso se conoce como carbonización y es el método más antiguo utilizado para la pirólisis de biomasa. Se utiliza una temperatura, aproximadamente, de 400 °C y los tiempos de residencia pueden ser de varios días. Durante la carbonización, los vapores generalmente no se condensan, pero pueden canalizarse para suministrar calor durante el proceso de carbonización.

La pirólisis lenta que se aplica en la actualidad proporciona los tres productos de la pirólisis (biocarbón, bio-oil y gas) en cantidades razonables. Por lo general,

se realiza habitualmente a temperaturas inferiores a 600 °C con una velocidad de calentamiento moderada. La pirólisis lenta ha sido estudiada con cáscara de arroz dando temperaturas óptimas en torno a 400 °C estudiando un rango de 300 °C a 450 °C con nitrógeno como gas inerte<sup>[92]</sup>. Otros estudios con bagazo de caña de azúcar, utilizando velocidades de calentamiento de 45–50 °C/min, con un rango de temperatura de 390–980 °C y un tiempo de residencia de 60 min, mostraron que se producía más gas de síntesis cuando aumentaba la temperatura. Además, la producción de metano en lugar de hidrógeno se vio favorecida a baja temperatura, mientras que la producción de hidrógeno se vio favorecida a alta temperatura<sup>[93]</sup>.

### □ *Pirólisis intermedia*

La pirólisis intermedia se utiliza principalmente para obtener una combinación de productos de pirólisis lenta y rápida. La pirólisis lenta da altos rendimientos de sólidos con bajos rendimientos de líquidos, mientras que la pirólisis rápida da altos rendimientos de líquidos con bajos rendimientos de sólidos. Normalmente se utilizan condiciones de pirólisis de 300 °C a 600 °C de temperatura y velocidades de calentamiento de 100 °C/min a 300 °C/min con tiempos de 1 min a 15 min. Dentro de estas condiciones de operación ocurren reacciones de proceso flexibles que dan como resultado un rango variable más amplio para la optimización del proceso. Los rendimientos típicos obtenidos de la pirólisis intermedia son del 15-25% a biocarbón, del 40-60% a bio-oil y del 20-30 % a gas no condensable<sup>[94]</sup>. El bio-oil producido a partir de pirólisis intermedia contiene bajas cantidades de alquitrane y baja viscosidad a diferencia del obtenido a partir de pirólisis rápida. Se pueden usar tamaños de partículas variables en la pirólisis intermedia, a diferencia de la pirólisis rápida, donde se requieren partículas molidas más pequeñas.

#### □ *Pirólisis rápida*

La pirólisis rápida implica el uso de velocidades de calentamiento muy altas (1.000-10.000 °C/min), un tiempo de residencia muy corto de 0,2-10 s, temperaturas elevadas que van de los 450 °C a los 1.400 °C y un rápido enfriamiento del vapor para obtener bio-oil con altos rendimientos. El bio-oil es el producto principal obtenido de la pirólisis rápida con rendimientos de producto del 70-80% obtenidos en condiciones óptimas<sup>[95,96]</sup>.

Durante el proceso de pirólisis rápida, se produce una rápida degradación de la biomasa con la formación, esencialmente, de vapores y aerosoles y pequeñas cantidades de biocarbón y gas. Estos vapores y aerosoles se condensan después del enfriamiento para formar un líquido monofásico de aspecto marrón oscuro con un poder calorífico que es aproximadamente la mitad del valor presente en los aceites obtenidos de fuentes fósiles. Los materiales de biomasa con poco contenido de cenizas producen bio-oil con mayores rendimientos, ya que los compuestos inorgánicos actúan favoreciendo reacciones secundarias formando más gas. Es importante tener en cuenta que para una pirólisis rápida centrada en un alto rendimiento de líquido, se requiere un tamaño de partícula pequeño de la materia prima de biomasa (generalmente menos de 3 mm) para garantizar una transferencia de calor muy alta durante la reacción de pirólisis, ya que la biomasa suele tener baja conductividad térmica<sup>[97]</sup>. Las reacciones de craqueo secundario se pueden minimizar usando un tiempo de reacción muy corto (inferior a 2 s) seguido de un enfriamiento rápido de los vapores calientes. Las condiciones de pirólisis próximas a 500 °C de temperatura son adecuadas para la mayoría de los materiales de biomasa para obtener bio-oil con altos rendimientos. La necesidad de desarrollar procesos avanzados de pirólisis rápida ha ganado un mayor reconocimiento debido al renovado interés en el área de producción de bio-oil a partir de biomasa. La pirólisis rápida ofrece un medio de confianza para convertir

materiales de biomasa de bajo valor en bio-oil y numerosos productos químicos. Los procesos de pirólisis rápida se realizan, por norma general, utilizando reactores de lecho fluidizado burbujeante o de lecho fluidizado circulante.

### ❑ *Pirólisis flash*

La pirólisis flash trabaja con velocidades de calentamiento también elevadas ( $>1.000$  °C/min) para la conversión de biomasa en productos de valor, principalmente bio-oil. En contraste con los otros tipos de pirólisis, la pirólisis flash utiliza tasas de calentamiento aún más altas y los principales productos son gases y bio-oil. La pirólisis flash está ganando popularidad como un procesamiento adecuado para la producción de combustibles líquidos a partir de biomasa utilizando temperaturas muy altas (alrededor de 500 °C a 900 °C) y tiempos de reacción más cortos del orden de décimas de segundo o inferior, con el único objetivo de evitar la repolimerización de los productos descompuestos<sup>[98]</sup>. Con la pirólisis flash, es posible lograr rendimientos de bio-oil superiores al 75%<sup>[95]</sup>. Estudios de pirólisis flash de biomasa reportaron rendimientos de bio-oil del 48,2% a una temperatura de 500 °C, un tamaño de partícula de 1 mm y un caudal de gas de barrido de 2 m<sup>3</sup>/h<sup>[99]</sup>. Las limitaciones tecnológicas de la pirólisis flash son la deficiente estabilidad térmica, la alta acidez y la viscosidad del bio-oil, la producción de agua pirolítica, la presencia de carbón en el bio-oil y la disolución de álcali en el carbón<sup>[100]</sup>.

### ❑ *Hidropirólisis*

La hidropirólisis es una técnica emergente utilizada para la producción de bio-oil de alta calidad a partir de biomasa. Es un proceso de pirólisis que tiene lugar en un ambiente inerte con hidrógeno como gas portador. El material de biomasa junto con el hidrógeno se introduce en el reactor a presiones superiores a la atmosférica (alrededor de 2–20 MPa). La presencia de hidrógeno ayuda a impedir la formación de radicales libres, lo que da como resultado una reducción en la

cantidad de hidrocarburos insaturados y un aumento en la calidad del bio-oil producido<sup>[101]</sup>. La hidropirólisis se puede denominar como un tipo de pirólisis rápida que ocurre en un entorno basado en hidrógeno a alta presión debido a sus condiciones de proceso similares: temperatura, velocidad de calentamiento e intervalo de tiempo de reacción, comparado con las de la pirólisis rápida<sup>[94]</sup>. Balagurumurthy y col. (2015) utilizaron hidropirólisis para su estudio con paja de arroz. Obtuvieron una temperatura óptima de 400 °C a una presión alta de 3 MPa. El bio-oil obtenido fue más selectivo a compuestos fenólicos. Sin embargo, el rendimiento del bio-oil producido fue menor en comparación con el obtenido en las mismas condiciones utilizando un entorno de nitrógeno<sup>[92]</sup>.

#### 3.3.3. Configuraciones de reactores para pirólisis

Se ha hecho referencia a los reactores de pirólisis de biomasa como el corazón del proceso de pirólisis, lo cual es una descripción muy adecuada y apropiada para ello. Esto se debe a que el reactor de pirólisis seleccionado determina, en gran medida, el producto de pirólisis a obtener en cuanto a su calidad, cantidad, propiedades y características<sup>[102]</sup>. A continuación, se hará una descripción de algunos de los diseños que más éxito han reportado al proceso de pirólisis.

##### □ Reactores de lecho fijo

El reactor de lecho fijo es un reactor de pirólisis de uso común para la conversión de biomasa en biocombustibles y otros productos. Es un sistema de pirólisis eficiente con un diseño simple que se puede utilizar con biomasa de tamaños variables. Está compuesto por reactores de ladrillos refractarios o de acero que constan de unidad de alimentación, sistema de enfriamiento, unidad de limpieza de cenizas y una salida para el gas. Las características operativas generales de los reactores de lecho fijo son largos tiempos de residencia para la biomasa, alta conservación de carbono, arrastre reducido de cenizas y baja velocidad de barrido del gas. Por lo general, se utilizan para sistemas a pequeña

escala para la generación de energía. Los reactores de lecho fijo tienen el desafío de eliminar el alquitrán, lo que afecta al gas producido. Los reactores de lecho fijo se han utilizado en varios estudios para la pirólisis de biomasa.

### ❑ *Reactores de lecho fluidizado*

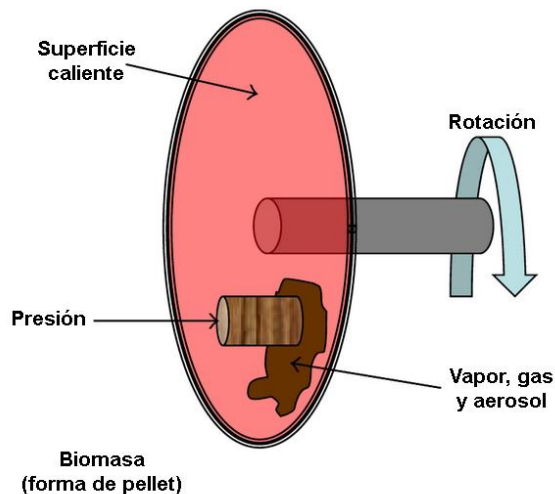
Los reactores de lecho fluidizado son el diseño óptimo y se usan con frecuencia para procesos de pirólisis rápida debido a sus buenas tasas de transferencia de calor, mayor velocidad, área de superficie de contacto y capacidad para controlar el tiempo de residencia del vapor durante la reacción de pirólisis. En el reactor de lecho fluidizado, la biomasa se pone en contacto mediante la mezcla con partículas de arena que se calientan a una temperatura elevada. La mezcla del material de biomasa con arena aumenta la transferencia de calor y masa dentro del reactor. El lecho del reactor se calienta externamente y el calor se puede transferir directa o indirectamente<sup>[101]</sup>. Hay básicamente tres configuraciones de reactores de lecho fluidizado que son el reactor de lecho fluidizado burbujeante, el reactor de lecho fluidizado arrastrado y el reactor de lecho fluidizado circulante.

### ❑ *Reactores de microondas*

Estos tipos de reactores son un enfoque reciente de la pirólisis de biomasa. Presentan un par de ventajas en comparación con los reactores de pirólisis lenta, que los hacen adecuados para la obtención de productos químicos a partir de biomasa, al igual que los reactores de lecho fijo. El proceso de secado ocurre en la cámara del horno del reactor de microondas que está conectado a una fuente de energía. Se utiliza un gas inerte para proporcionar un entorno libre de oxígeno para el proceso. La energía se transfiere debido a la interacción que tiene lugar entre las moléculas y los átomos. Los reactores de microondas tienen muy buena transferencia de calor y se puede controlar mejor el proceso de calentamiento potenciando las reacciones químicas que tienen lugar, lo que dificulta la formación de productos no deseados<sup>[103]</sup>.

### ❑ Reactores ablativos

El reactor ablativo es un reactor más complejo debido a su intensidad y a su proceso accionado mecánicamente. Implica la transferencia de calor desde las paredes del reactor a una sección de las partículas con la aplicación de presión que elimina rápidamente los volátiles formados como se puede observar en la Figura 12. A temperaturas de alrededor de 600 °C, las partículas dentro del reactor alcanzan una velocidad muy alta. Las ventajas del reactor ablativo incluyen alto calentamiento con buena transferencia de calor, alta eficiencia en términos de energía y costo, diseños compactos con poco tiempo de contacto y menos énfasis en la reducción de tamaño<sup>[104]</sup>. Los reactores ablativos comúnmente utilizados son los reactores de vórtice y de disco giratorio.



**Figura 12.** Concepto sencillo de reactor ablativo de pirólisis de biomasa.

En los reactores de vórtice, la transferencia de calor se produce cuando las partículas entran en contacto con las paredes del reactor. Se utiliza una oleada de vapor con una velocidad de 1.200 m/s para obligar a pequeñas partículas de la biomasa a girar dentro de las paredes del reactor calentado a una temperatura de

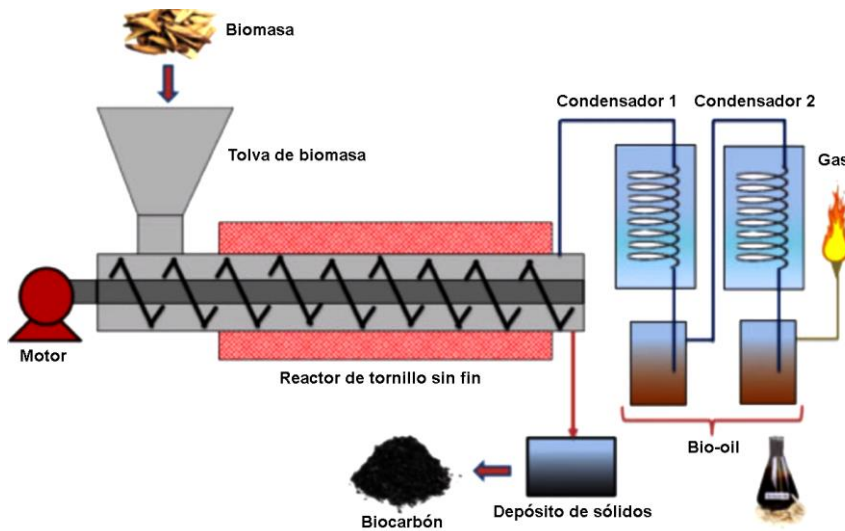
unos 625 °C. Los productos sólidos y líquidos separados que suben a la parte superior en el transcurso del proceso se eliminan luego mediante fricción. Los materiales sólidos que no se convirtieron completamente se retroalimentan al reactor y se usa un ciclón para separar el biocarbón caliente<sup>[105]</sup>. Los vapores formados en las paredes del reactor se eliminan rápidamente utilizando gas portador en menos de 100 ms. Se ha logrado un alto rendimiento de bio-oil, alrededor del 65%, utilizando un reactor de vórtice que lo cual la hace una tecnología adecuada para la pirólisis rápida de biomasa.

Los reactores de cono rotatorio no requieren el uso de un gas inerte. La biomasa se mezcla mecánicamente con arena caliente y se introduce en el reactor a través de la base del cono, desde donde se mueven hasta la punta del cono girando por fuerza centrífuga. Los vapores producidos se condensan a medida que llegan a la parte superior. El biocarbón formado se devuelve como alimentación junto con nueva materia prima al reactor. A pesar de la naturaleza compleja de la configuración del diseño del cono giratorio, son atractivos debido a su alto rendimiento de bio-oil<sup>[106]</sup>.

### □ *Reactores de tornillo rotativo*

El reactor de tornillo rotativo es una tecnología de pirólisis ideal para aplicaciones móviles y áreas donde el acceso y la infraestructura no son adecuados debido a su facilidad de operación y mantenimiento. La materia prima junto con la arena caliente se introduce en el reactor por un extremo, con ayuda del tornillo se va transportando la mezcla alimentación y asegurando su correcta homogeneización con un buen control del tiempo de reacción. Las ventajas del reactor de tornillo rotativo son las temperaturas de operación moderadas y la capacidad de utilizar reactores de tamaño pequeño. En cambio, las desventajas son el largo tiempo de residencia del vapor que resulta en un bajo rendimiento de

bio-oil debido a un mayor craqueo de los gases formados y la falta de fiabilidad mecánica debido a la exposición de partes móviles en la zona caliente<sup>[107]</sup>.



**Figura 13.** Sistema de pirólisis de biomasa con reactor de tornillo rotativo.

#### □ Otros tipos de configuración de reactores

Otros tipos de reactores de pirólisis son el reactor de vacío, el reactor de plasma y el reactor solar.

La pirólisis en reactor de vacío se lleva a cabo en condiciones de muy baja presión. El proceso utiliza velocidades de calentamiento más bajas con el objetivo de aumentar el rendimiento de bio-oil. Al operar en vacío, se reduce el tiempo de residencia de los vapores, y esto reduce considerablemente las reacciones secundarias. Para este proceso, no se requiere un gas portador y se puede usar un tamaño de partícula más grande debido a los bajos requisitos de calentamiento<sup>[108]</sup>.

El reactor de plasma es una tecnología innovadora para la conversión de materiales de desecho de alto poder calorífico en gas de síntesis por medio de

plasma térmico. El proceso utiliza temperaturas extremadamente altas en un entorno con deficiencia de oxígeno para convertir completamente los materiales de desecho en gas de síntesis. El uso de plasma mejora la agitación de los materiales, facilita el movimiento de las partículas y mejora la mezcla de carbón con una alta eficiencia de transferencia de calor<sup>[109]</sup>.

La pirólisis solar implica la reducción del gasto energético necesario en el proceso de pirólisis con energía solar en forma de calor de proceso a alta temperatura. La investigación se ha centrado en la utilización de dispositivos ópticos para concentrar la energía solar a un reactor tubular o directamente al material, en este caso biomasa. Esta técnica puede potencialmente producir productos con mayor poder calorífico y, generalmente, se caracteriza por menores emisiones de carbono en comparación con los procesos de pirólisis convencionales<sup>[110]</sup>.

### *3.3.4. Catalizadores en pirólisis de biomasa*

La pirólisis catalítica de biomasa está ganando cada vez más atención en la investigación y la industria. La aplicación de catalizadores en la pirólisis de biomasa tiene potencial para mejorar significativamente la calidad y distribución de los productos de pirólisis si se pueden encontrar materiales catalíticos adecuados<sup>[111]</sup>. A través de la pirólisis catalítica, es posible producir directamente bio-oil e hidrocarburos a partir de biomasa de mayor calidad que los producidos mediante el proceso convencional de pirólisis no catalítica<sup>[112]</sup>. Los catalizadores se pueden utilizar en la descomposición primaria de la biomasa para facilitar ciertas reacciones útiles mientras se inhiben las reacciones no deseadas de los productos de pirólisis. El bio-oil se puede reformar a través del craqueo catalítico en presencia de catalizadores por desoxigenación (es decir, eliminación de oxígeno) que se logra mediante reacciones de deshidratación, descarbonilación y descarboxilación. En la pirólisis rápida catalítica, los vapores de pirólisis

reaccionan al ponerse en contacto con el catalizador antes de la condensación a presión atmosférica<sup>[103]</sup>. La pirólisis catalítica se puede llevar a cabo de dos maneras: *in situ* y *ex situ*. Para la pirólisis catalítica *in situ*, se utiliza un solo reactor y el catalizador se coloca dentro del reactor de pirólisis. Tiene una configuración de diseño simple, lo que lleva a un bajo costo de capital que lo hace ventajoso. En la pirólisis por catálisis *ex situ*, los vapores de la pirólisis pasan a través de un reactor diferente antes de la condensación y tiene el potencial de aislar los contaminantes del catalizador en la biomasa y maximizar, por separado, tanto el proceso de mejora catalítica como el de pirólisis<sup>[113]</sup>.

Los catalizadores más utilizados son catalizadores de óxidos metálicos (por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y catalizadores de zeolita. Las zeolitas son los catalizadores comúnmente utilizados en la pirólisis de biomasa. A diferencia de los catalizadores de sílice-alúmina, las zeolitas tienen mejores reacciones de aromatización debido a su variada acidez y selectividad<sup>[114]</sup>. Las zeolitas son de naturaleza cristalina y están compuestas por tetraedros formados por un catión y cuatro átomos de oxígeno, es decir  $\text{TO}_4$ . El catión, T, puede ser silicio (Si) o aluminio (Al), aunque el silicio predomina. Al estar interconectados los tetraedros su fórmula es  $\text{TO}_2$  ya que tetraedros adyacentes comparten oxígenos. Poseen microporos con varias dimensiones estructurales que sirven como puntos de acceso a los sitios activos internos del material de zeolita desde donde se lleva a cabo la difusión del reactivo de pequeño peso molecular<sup>[17]</sup>. ZSM-5 es un tipo de catalizador de zeolita que se usa con frecuencia en la pirólisis de biomasa y en la industria del petróleo debido a su tamaño de poro único, acidez sólida, estabilidad térmica, impedimento estérico y selectividad de forma<sup>[115,116]</sup>.

#### 3.3.5. Factores que afectan al proceso de pirólisis de biomasa

Los productos de pirólisis y sus rendimientos están influenciados por los constituyentes de la biomasa como hemicelulosa, lignina, celulosa, contenido de

cenizas y por las condiciones de operación, que incluyen velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, tamaño de partícula, temperatura de pirólisis y configuración/diseño del reactor. A continuación, se comenta detenidamente el rol que tienen algunos de estos parámetros en la pirólisis de biomasa.

### □ *Temperatura de pirólisis*

La temperatura se considera el más importante y principal parámetro de proceso durante la pirólisis de biomasa. Controlar el perfil de temperatura es vital debido a su influencia en otros parámetros de pirólisis. Los resultados obtenidos de los estudios han demostrado que a temperaturas más altas, la producción de biocarbón se reduce, y se considera que esto es el resultado de reacciones secundarias que mejoran la formación de fracciones líquidas y una mayor descomposición de los materiales carbonizados que conducen a la producción de más gases de pirólisis a temperaturas superiores a 600 °C<sup>[113,117-119]</sup>. A temperaturas inferiores a 150 °C, no suele producirse la formación de líquidos; a medida que la temperatura aumenta se forma biocarbón, lo que a su vez da como resultado la formación de gases de pirólisis y una reducción de los rendimientos del biocarbón. Esto es causado por una mayor degradación de la biomasa que conduce a la disminución de los productos líquidos, lo que resulta en un aumento de la producción de gas, aparentemente debido a la degradación de los componentes de celulosa y hemicelulosa de los materiales de biomasa<sup>[120]</sup>.

### □ *Velocidad de calentamiento*

La tasa de calentamiento también es un factor muy importante durante la pirólisis la cual puede afectar el rendimiento y la composición de los productos de pirólisis<sup>[91]</sup>. En función de las velocidades de calentamiento, la pirólisis suele dividirse en dos categorías: pirólisis lenta, con velocidades de calentamiento de aproximadamente 10 °C/min, y pirólisis rápida, con velocidades de calentamiento

cercanas a los 1.000 °C/min, como se comentó en los tipos de pirólisis. Cuando se utilizan velocidades de calentamiento altas con temperaturas moderadas de aproximadamente 400–600 °C, se obtienen mayores rendimientos de volátiles y líquidos, mientras que el uso de velocidades de calentamiento lentas a temperatura moderada produce mayores rendimientos de biocarbón. La aplicación de velocidades de calentamiento lentas minimiza las reacciones de craqueo térmico que tienen lugar dentro de la biomasa, lo que produce mayores rendimientos de biocarbón. El uso de velocidades de calentamiento altas, por otro lado, promueve la fragmentación térmica y las reacciones de craqueo que impiden la formación de biocarbón, lo que aumenta los rendimientos de líquido y gas<sup>[93]</sup>. Con velocidades de calentamiento lentas, los volátiles se eliminan gradualmente del reactor, lo que permite que se produzcan reacciones secundarias entre los volátiles y los productos carbonizados que conducen a la formación de productos secundarios<sup>[121]</sup>. La investigación sugiere que altas velocidades de calentamiento promueven la formación de compuestos volátiles, mientras que el uso de velocidades de calentamiento lentas favorece la producción de biocarbón. Normalmente se obtiene un rendimiento de bio-oil de alrededor del 75% con un rendimiento de biocarbón del 15% utilizando altas tasas de calentamiento para la pirólisis de materia prima lignocelulósica<sup>[91]</sup>. Para lograr altas tasas de transferencia de calor, generalmente se requiere el uso de biomasa con un tamaño de partícula muy pequeño (menos de 2 mm).

#### □ *Tiempo de residencia*

El tiempo de residencia es un parámetro tan importante como la temperatura y la velocidad de calentamiento durante la pirólisis de biomasa. El tiempo de residencia se refiere a la duración que el material pasa en el reactor durante el proceso de pirólisis. Se ha comprobado que el tiempo de residencia influye en los productos de pirólisis producidos y que un tiempo de residencia más prolongado

puede dar lugar a reacciones secundarias que conlleven a la formación de productos secundarios<sup>[122]</sup>. La producción de gas de pirólisis se ve favorecida por el uso de un tiempo de residencia más prolongado, ya que la biomasa se convierte además en gases volátiles<sup>[120]</sup>.

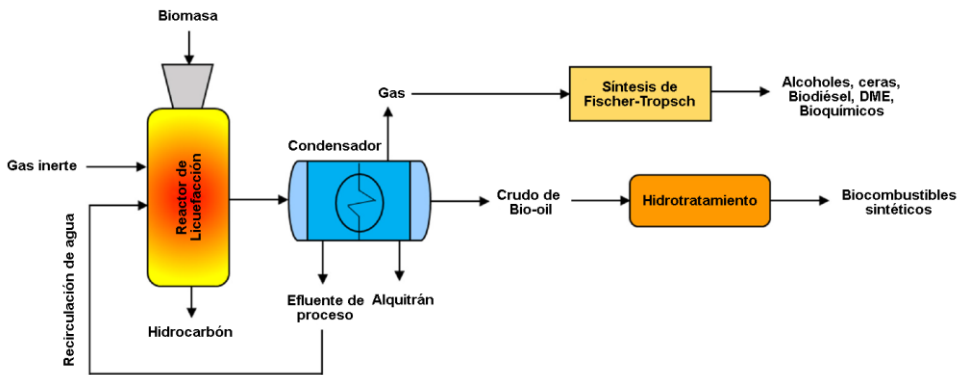
### □ *Tamaño de partícula*

El tamaño de las partículas de la biomasa que se utilizará para la pirólisis debe tener una consideración importante. Esto se debe a que el tamaño de las partículas puede afectar a la tasa de transferencia de calor desde la superficie hacia el interior de la partícula<sup>[123]</sup>. Con partículas de gran tamaño, la distancia entre su superficie y su núcleo aumenta, y esto ralentiza el flujo de calor desde las regiones calientes a las frías de la partícula. El tamaño de las partículas afecta el proceso de pirólisis al determinar la tasa de transferencia de calor durante la reacción. Con tamaños de partículas más grandes, la cantidad de calor transferido desde la superficie de la partícula a su núcleo se limita, lo que da como resultado un mayor rendimiento de biocarbón<sup>[94]</sup>.

### 3.4. LICUEFACCIÓN

La licuefacción es otro proceso termoquímico para la conversión de biomasa que produce predominantemente crudo de bio-oil. El crudo de bio-oil se forma debido a la hidrogenación y la desintegración térmica a alta presión de la biomasa. La licuefacción hidrotermal requiere el uso de agua y catalizadores para transformar la biomasa con alto contenido de humedad en líquidos. La Figura 14 muestra el diagrama de flujo del proceso de licuefacción simplificado. La licuefacción generalmente opera en un rango de temperatura de 240 a 380 °C y presiones de 5 a 30 MPa. El mecanismo de reacción de la licuefacción se puede resumir en las siguientes rutas básicas<sup>[124]</sup>:

- (i) Hidrólisis de la biomasa → monómeros
- (ii) Monómeros → compuestos de cadena corta (mediante escisión y descarboxilación)
- (iii) Recombinación de pequeños fragmentos → nuevos compuestos (por condensación, polimerización, etc.)

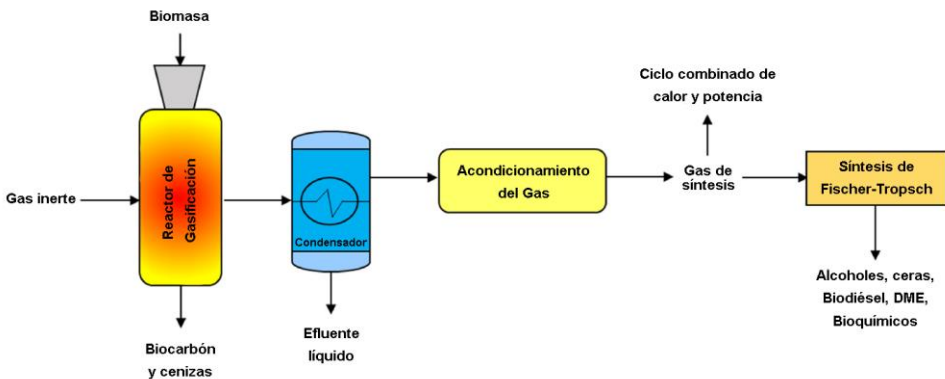


**Figura 14.** Representación típica del proceso de licuefacción de biomasa.

El etanol y el agua subcrítica son algunos de los solventes comúnmente utilizados en la licuefacción. El papel de los solventes es fundamental en la disolución de la biomasa al romper la hemicelulosa, la celulosa y la lignina en materia volátil<sup>[124]</sup>. A partir de la ruptura se forman dos fases: una fase acuosa y una fase orgánica, esta última similar al bio-oil de pirólisis. La fase acuosa que contiene agua y compuestos bioquímicos se puede reciclar y utilizar como solvente en el proceso<sup>[125]</sup>. La fase orgánica o crudo de bio-oil obtenido de la licuefacción requiere un reformado mínimo mediante hidrotatamiento, a diferencia del bio-oil derivado de la pirólisis, debido al bajo contenido de oxígeno, mayor rendimiento de hidrocarburos, mejor densidad energética y fluidez.

### 3.5. GASIFICACIÓN

La gasificación es un proceso termoquímico capaz de transformar cualquier material carbonoso en gas de síntesis<sup>[126]</sup>. La gasificación brinda flexibilidad para usar una variedad de materias primas generando productos gaseosos (por ejemplo, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) y carbón. Usando gas de síntesis, se pueden generar varias formas diferentes de energía, como calor, energía de combustión, biocombustibles, biometano, productos químicos e hidrógeno<sup>[127]</sup>. La Figura 15 ilustra un diagrama de flujo de proceso para la gasificación. Mientras que la gasificación térmica de carbón y biomasa utiliza altas temperaturas (800–1.200 °C), la gasificación hidrotermal es una variante que puede operar a temperaturas relativamente moderadas (400–700 °C). Aparte de los principales productos gaseosos, la gasificación también da como resultado líquidos condensables ricos en agua y bioquímicos. Debido a la temperatura más alta, se restringe la formación de alquitrán, lo que hace que la limpieza y la recuperación del gas sean bastante simples<sup>[126]</sup>. Además, las altas temperaturas en la gasificación contribuyen a una velocidad de reacción más rápida favorecida por reacciones endotérmicas como la reacción de desplazamiento del gas de agua (comúnmente conocida como reacción de water gas shift), la metanización y el reformado con vapor, que conducen a una descomposición casi completa de la biomasa en gases. El gas de síntesis se puede convertir en combustibles limpios y otros productos químicos mediante catálisis de Fischer-Tropsch<sup>[128]</sup>.



**Figura 15.** Representación típica del proceso de gasificación de biomasa.

La gasificación hidrotérmica utiliza agua subcrítica o supercrítica como medio de reacción para producir gas de síntesis. El agua subcrítica y supercrítica ocurre por debajo y por encima de la temperatura crítica (374 °C) y la presión crítica (22,1 MPa) del agua, respectivamente. El principal beneficio del uso de esta técnica es que puede transformar de manera eficiente la biomasa que tiene un alto contenido de humedad, lo que de otro modo implicaría etapas de secado intensivas en costos y energía antes de la gasificación<sup>[129]</sup>. Por el contrario, convertir biomasa húmeda a través de pirólisis, licuefacción y gasificación tiende a ser ineficiente ya que el calor de evaporación de la humedad generalmente supera el calor necesario para degradar la biomasa. El producto de la gasificación hidrotérmica tiene varias aplicaciones diferentes, como la síntesis química, la generación de energía y las pilas de combustible relacionadas con la producción de hidrógeno.

El principal desafío de la gasificación es mejorar los niveles de H<sub>2</sub> y CO en el gas de síntesis. Varias son las estrategias que pueden abordar este problema entre las que destacan la aplicación de catalizadores que pueden promover la reacción de water gas shift, el reformado con vapor, el reformado del alquitrán y las reacciones redox de gas de síntesis<sup>[130]</sup>. Además, la optimización de las condiciones

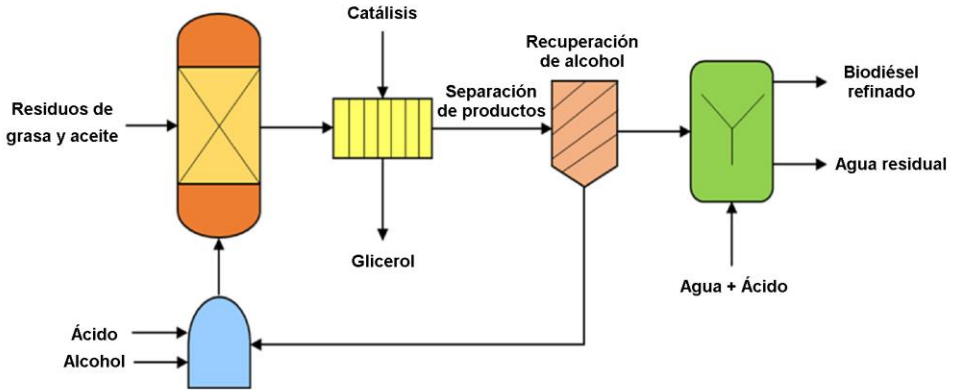
del proceso de gasificación, como la temperatura, la presión, el tiempo de reacción, el medio de reacción, la concentración de la materia prima, la relación de equivalencia y la carga del catalizador, puede mejorar la eficiencia de la gasificación, la eficiencia de conversión de carbono, la selectividad del hidrógeno y el poder calorífico del gas de síntesis<sup>[131]</sup>.

### 3.6. TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación es el proceso por el cual los aceites reaccionan con alcoholes para producir biodiésel. Etanol y metanol son los alcoholes que se utilizan en el proceso a escala industrial ya que son económicos y fáciles de conseguir. La transesterificación disminuye la viscosidad de los aceites y facilita la formación de triglicéridos en ésteres con fácil miscibilidad en el diésel<sup>[132]</sup>. La Figura 16 representa el diagrama de flujo del proceso para la producción de biodiésel a través de la transesterificación. La grasa y el aceite de desecho se mezclan con alcohol para producir ésteres metílicos y metanol. Los ésteres metílicos se pueden convertir catalíticamente en glicerol y biodiésel. La mezcla de biodiésel y metanol se puede separar y reutilizar, mientras que el éster metílico se puede convertir catalíticamente en glicerol y biodiésel<sup>[133]</sup>.

El biodiésel se puede producir utilizando catalizadores ácidos y alcalinos homogéneos y heterogéneos. Debido a su alta actividad, los catalizadores homogéneos se utilizan típicamente en reacciones químicas. Sin embargo, debido a la dificultad de recuperar los catalizadores homogéneos una vez su vida útil ha acabado, el costo operativo del proceso podría aumentar exponencialmente. Los catalizadores heterogéneos son relativamente más fáciles de recuperar y reciclar posteriormente<sup>[134]</sup>. Además, los ácidos minerales y los catalizadores de bases heterogéneas se combinan en catalizadores de ácidos sólidos de tipo Brønsted (por ejemplo, materiales que contienen ácido sulfónico) y tipo Lewis (por ejemplo, óxidos sulfatados mixtos). Sin embargo, la producción de jabón durante la

transesterificación utilizando catalizadores heterogéneos es uno de los inconvenientes más complejos en la purificación y separación del producto<sup>[135]</sup>.



**Figura 16.** Representación típica del proceso de transesterificación de grasas y aceites de desecho.

La aplicación de catalizadores alcalinos puede acelerar el proceso de transesterificación con mejores rendimientos y selectividad del producto. La conversión catalítica de aceite a biodiésel consiste en la esterificación catalizada por ácido y la transesterificación catalizada por base. Los catalizadores ácidos se utilizan para la esterificación de ácidos grasos libres. Aunque el uso de catalizadores ácidos para la transesterificación la hace más lenta en comparación con la catálisis alcalina, son apropiados para glicéridos que contienen más agua y ácidos grasos libres<sup>[136]</sup>. La transesterificación catalizada por álcali es rápida en comparación con los catalizadores ácidos. Independientemente de las rutas catalíticas o no catalíticas, la transesterificación requiere la separación de alcohol, aceite, catalizador aplicado y otras impurezas de los productos líquidos.

En la transesterificación catalizada por enzimas, la enzima lipasa actúa como un biocatalizador para las reacciones de transesterificación<sup>[137]</sup>. Las enzimas tienen un gran potencial en lo que respecta a reducir los altos requerimientos

energéticos y el impacto ambiental en las plantas de biodiésel. La transesterificación enzimática tiene lugar a una temperatura más baja en comparación con otras reacciones de transesterificación catalizadas por ácidos y bases para evitar la pérdida de actividad de la lipasa. Dado que las reacciones catalizadas por lipasa requieren una temperatura moderada, la transesterificación enzimática consume menos energía. Hay varios beneficios de la transesterificación enzimática, como alta selectividad, condiciones de reacción suaves y disponibilidad de una amplia gama de sustratos. Sin embargo, el costo, la estabilidad y la baja reciclabilidad de las enzimas son algunas de las limitaciones que requieren más investigación<sup>[138]</sup>.

#### **4. PRINCIPALES PRODUCTOS DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS APLICADOS A BIOMASA**

En los procesos termoquímicos aplicados a biomasa se obtienen, en todos los casos, tres fracciones: un sólido, un líquido y un gas. La cantidad y las características de cada una de ellas están muy marcadas por el tipo de proceso, la configuración del reactor y la materia prima, siendo, en ocasiones, una o varias fracciones casi inexistentes. La fracción sólida suele ser un producto carbonoso con características muy variables con aplicaciones industriales de nicho en la actualidad y cuyo interés está en continuo aumento. La fracción líquida es la predominante y más valorada por su aplicación en biocombustibles y químicos a muchos niveles. Y, por último, la fracción gaseosa, la cual en ocasiones es el objetivo principal, se basa en una mezcla muy heterogénea de compuestos de bajo peso molecular con aplicación en sector energético, químico directo o como productos intermedios en la producción de otros componentes. A continuación, se ahondará en particular en los productos más importantes de procesos termoquímicos aplicados a biomasa lignocelulósica.



**Figura 17.** Biocarbón, bio-oil y biomasa lignocelulósica en astillas.

#### 4.1. BIOCARBÓN

El biocarbón, un coproducto sólido de la pirólisis y la torrefacción a alta temperatura, es rico en carbono y se puede preparar a partir de varios tipos de materias primas, como residuos de cultivos, biomasa leñosa y otros desechos sólidos. El biocarbón se compone principalmente de carbono y minerales que contenía la materia prima en primera instancia. Los mayores rendimientos de biocarbón son inversamente proporcionales a las temperaturas de pirólisis. Por lo tanto, la baja temperatura de pirólisis contribuye a altos rendimientos de biocarbón, conductividad eléctrica y capacidad de intercambio de cationes, además de altos niveles de volátiles<sup>[139]</sup>. Por el contrario, el biocarbón obtenido a temperaturas más altas tiene una mayor superficie específica y contenido de carbono.

El biocarbón está ganando popularidad debido a sus características exclusivas, como un alto porcentaje de capacidad de intercambio de cationes y carbono, una mayor superficie específica y una estructura térmicamente estable<sup>[139,140]</sup>. De manera similar, debido a la presencia de un alto porcentaje de carbón, este carbón

biológico tiene un alto contenido de energía que a su vez puede utilizarse para producir calor o preparar carbón activo. Otras aplicaciones del biocarbón son como nutriente para la remediación del suelo y filtro de contaminantes. El biocarbón también se utiliza como adsorbente para separar metales pesados y microcontaminantes orgánicos. Su capacidad para ser utilizado como adsorbente resulta de sus propiedades fisicoquímicas, como la distribución del tamaño de poro, el área superficial, los grupos funcionales y la capacidad de intercambio catiónico<sup>[141]</sup>. Recientemente, la utilización de biocarbón como soporte de catalizadores particularmente para los procesos de mejora de bio-oil, como la esterificación, el hidrotreamiento y la hidrodeseoxigenación, está ganando mucha atención<sup>[142]</sup>.

El hidrocarbón es un producto sólido rico en carbono fruto de los procesos de conversión hidrotermal, como la gasificación, la licuefacción y la carbonización hidrotermal. Exhibe propiedades fisicoquímicas diferentes en comparación con el biocarbón debido a las diferentes condiciones operativas involucradas en su producción. Las proporciones atómicas de H/C y O/C del hidrocarbón son relativamente más altas que las del biocarbón<sup>[139]</sup>. Además, el hidrocarbón contiene más grupos funcionales oxigenados y es ligeramente ácido en comparación con el biocarbón<sup>[143]</sup>. Por otro lado, el biocarbón tiende a mostrar características alcalinas debido a la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos<sup>[144]</sup>. Esta propiedad del biocarbón es beneficiosa para su aplicación en suelos ácidos para la neutralización de los niveles de pH del suelo. El hidrocarbón también presenta una superficie específica y una porosidad relativamente bajas en comparación con el biocarbón. Sin embargo, las propiedades del hidrocarbón podrían adaptarse a diversas aplicaciones industriales, incluido el soporte de catalizadores, la producción de carbón activado, el tratamiento de aguas residuales y la remediación de suelos<sup>[145]</sup>.

##### 4.2. CRUDO DE BIO-OIL

El crudo de bio-oil es un producto líquido que se produce a través de rutas termoquímicas como la licuefacción hidrotermal. El crudo de bio-oil tiene algunas propiedades no deseadas que incluyen una gran cantidad de humedad, alta acidez y tendencia a corroer los equipos metálicos. Estas propiedades indeseables deben eliminarse antes de utilizar el crudo de bio-oil en las refinerías para el coprocesamiento o para ser utilizado como combustible comercial en el transporte<sup>[146]</sup>. Esto se logra mediante tecnologías de reformado catalítico y no catalítico que reducen el contenido de oxígeno, nitrógeno y azufre del líquido, además de mejorar sus propiedades como combustible, aumentando el poder calorífico y reduciendo la viscosidad, corrosividad, polimerización y la posibilidad de emisiones<sup>[147]</sup>.

Las algas se consideran adecuadas en comparación con la materia lignocelulósica como materia prima para la producción de crudo de bio-oil a través de licuefacción hidrotermal debido a su mayor eficiencia para la fotosíntesis, crecimiento rápido, no requerimiento de tierras agrícolas, cultivo en aguas residuales, menor dependencia de nutrientes, captura y fijación de CO<sub>2</sub> y mayor producción de lípidos<sup>[148]</sup>.

##### 4.3. BIO-OIL

El bio-oil se define como el producto líquido más importante derivado de la pirólisis de la biomasa. Las características y el rendimiento del bio-oil dependen del tiempo de residencia, la temperatura, la velocidad de calentamiento y la composición de la biomasa<sup>[149]</sup>. El componente principal del bio-oil es el agua, que generalmente comprende entre el 30 y el 40% en peso del bio-oil<sup>[150]</sup>. La razón de la presencia de agua podría atribuirse a la cantidad de humedad en la biomasa, así como a las reacciones de deshidratación y descarboxilación que tienen lugar durante la pirólisis<sup>[151]</sup>. El bio-oil también contiene fenoles, derivados de

hidrocarburos y ésteres, cuyas concentraciones dependen de las propiedades de la biomasa y los parámetros del proceso. El bio-oil particularmente obtenido a partir de la biomasa lignocelulósica es una combinación del producto degradado obtenido a partir de la hemicelulosa, la celulosa y la lignina. Los productos degradados específicos de la celulosa y la hemicelulosa que están presentes en el bio-oil son ácidos, furanos, azúcares, aldehídos, ésteres y compuestos oxigenados<sup>[36]</sup>.

La composición química de la materia prima de biomasa también desempeña un papel clave en las características y el rendimiento del bio-oil durante los procesos de conversión termoquímica. Los principales problemas relacionados con la utilización del bio-oil son su baja densidad energética, la tendencia a corroer el reactor, la alta viscosidad, la inestabilidad térmica, la polimerización y la presencia de un alto porcentaje de heteroátomos (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno y azufre)<sup>[151]</sup>.

Entre todas las desventajas del bio-oil, las más importantes son las que afectan a las características de combustión del líquido y su compatibilidad con otros combustibles fósiles, principalmente debidas al alto contenido de humedad y oxígeno, la presencia de sólidos (partículas de biocarbón), la alta viscosidad y la inestabilidad química<sup>[152]</sup>. Por lo tanto, los procesos de reformado son esenciales para reducir el impacto de estas malas propiedades y mejorar la calidad del bio-oil antes de su uso como combustible de sustitución.

Los métodos convencionales de reformado de bio-oil generalmente incluyen enfoques físicos y químicos, como emulsificación, adición de solventes, hidrotratamientos, reformado con vapor, craqueo catalítico y reformado con fluidos supercríticos<sup>[153]</sup>.

Sin embargo, como hay grandes cantidades de compuestos de carbonilo inestables en el bio-oil, tiende a polimerizarse y producir deposición de carbono en condiciones de alta temperatura y presión, lo que provoca el bloqueo del reactor y la desactivación del catalizador. Por estos motivos, se han desarrollado varios métodos emergentes para mejorar la calidad del bio-oil en condiciones suaves<sup>[154]</sup>:

- Destilación directa de bio-oil para la producción de biocarbón, es una técnica rentable y fácil de operar para la separación de componentes individuales de mezclas líquidas. Aunque la destilación molecular se ha utilizado con éxito para separar el crudo de bio-oil, la eficiencia total de recuperación de carbono en los destilados ligeros es muy baja (menos del 17%)<sup>[144]</sup>.
- Reformado electroquímico de bio-oil para la producción de combustibles líquidos, también conocida como hidrogenación electrocatalítica, es un método bien conocido para convertir compuestos inestables con enlaces insaturados en hidrocarburos estables y compuestos C–OH. El proceso electroquímico puede mejorar de manera efectiva la estabilidad química y el poder calorífico del bio-oil<sup>[155]</sup>.
- Reformado de bio-oil mediante catálisis asistida con plasma o catálisis asistida por plasma no térmico (NTP), es una tecnología emergente de mejora de bio-oil con la combinación de radicales libres iniciados por NTP y reacciones catalíticas inducidas por catalizadores. La catálisis asistida por NTP tiene varias ventajas, por ejemplo, aumenta la velocidad de reacción catalítica, disminuye la temperatura de activación y alivia el envenenamiento del catalizador. Debido a estas ventajas, la catálisis asistida por NTP muestra un gran potencial para superar los problemas existentes en la mejora del bio-oil catalítico convencional<sup>[156]</sup>.

#### 4.4. GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis es un producto importante de las tecnologías de biomasa a gas, como la gasificación. Comprende mezclas gaseosas como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> como componentes destacados. El gas de síntesis es un intermediario importante en la industria química que se puede utilizar para la fabricación de combustibles para el transporte y productos químicos ecológicos<sup>[127]</sup>. Otra aplicación del gas de síntesis es su uso directo como combustible para generar electricidad<sup>[157]</sup>. El hidrógeno es el componente de mayor relevancia en el gas de síntesis. Debido a sus propiedades excepcionales, se ha presentado como un vector de energía renovable ideal para el futuro. El hidrógeno se utiliza en una gran variedad de aplicaciones industriales, como celdas de combustible, síntesis de productos químicos de plataforma, medicamentos, sector aeroespacial, fines marítimos, metalurgia y dispositivos eléctricos.

La economía del hidrógeno es un sistema anticipado en el que el hidrógeno producido se utiliza ampliamente como vector de energía. El despliegue efectivo de la economía del hidrógeno generará varios beneficios relacionados con la rentabilidad, la seguridad energética, el medio ambiente y los usuarios finales<sup>[158]</sup>. Aunque la energía del hidrógeno se considera energía sustituta, actualmente, su uso está restringido solo a operaciones de pequeña escala. El principal desafío asociado con la producción a gran escala de energía de hidrógeno es la dificultad en la distribución y aplicación comercial de la energía de hidrógeno<sup>[159]</sup>. Como actualmente no hay competencia en la energía del hidrógeno, se recomienda a los gobiernos ejecutar políticas para promover las aplicaciones portátiles, estacionarias y de transporte de la energía del hidrógeno.

##### 4.5. BIODIÉSEL

El biodiésel es uno de los biocombustibles sostenibles ampliamente reconocidos. El hecho crucial para la fabricación industrial de biodiésel es el bajo costo de su materia prima, es decir, los aceites no comestibles, así como las grasas y aceites de desecho. Se prefiere el biodiésel a la gasolina y al diésel tradicionales debido a sus características como la no toxicidad, la biodegradabilidad y los niveles insignificantes de compuestos aromáticos y azufre. Con estas propiedades, el biodiésel o sus equivalentes combinados también pueden funcionar mejor que el combustible con contenido ultra bajo de azufre<sup>[160]</sup>. En la mayoría de los países, se utiliza combustible de mezcla de biodiésel B20, que está hecho de 6 a 20% en volumen de biodiésel en combustible diésel de origen fósil. La baja fracción de biodiésel en el combustible mezclado B20 lo hace adecuado para uso directo en muchos vehículos diésel en todo el mundo sin necesidad de modificar el motor.

Los precursores comúnmente utilizados para generar biodiésel son materiales a base de triglicéridos como grasa animal, aceite vegetal (comestible y no comestible), aceite de cocina usado, aceite industrial usado y aceite de algas. Una variedad de cultivos de semillas oleaginosas contribuye a la producción de biodiésel, como la mostaza, la soja, la camelina, la semilla de algodón, la canola, la semilla de girasol, el maní y la colza. Las semillas oleaginosas tienen cantidades adecuadas de grasa que facilitan su extracción.

El biodiésel contribuye a menos emisiones en comparación con el combustible diésel. Hay varias razones por las que el biodiésel se utiliza como combustible sustituto, como una solución de energía sostenible y renovable, una menor influencia en el clima, una disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero y un sustituto factible del diésel convencional. Al reemplazar los combustibles tradicionales por biodiésel, también se pueden disminuir las emisiones de material particulado, CO<sub>2</sub>, CO e hidrocarburos inquemados.

## 5. CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

La cinética de reacción es esencial para estudiar una amplia variedad de procesos. Los principales objetivos de su estudio son obtener información sobre el mecanismo de reacción y determinar parámetros cinéticos (como la energía de activación,  $E_a$ , y el factor preexponencial,  $A$ ). La identificación del mecanismo de reacción puede resultar útil para modificar el curso de la reacción o predecir el comportamiento de reacciones similares, mientras que el cálculo de los parámetros cinéticos puede permitir obtener velocidades de reacción en diferentes condiciones experimentales<sup>[161]</sup>. Esto tiene un valor particular durante el escalado de los procesos térmicos desde el laboratorio hasta la escala del reactor industrial<sup>[162]</sup>.

Los métodos comunes de análisis cinético son aplicables a numerosos procesos químicos, incluida la descomposición térmica de sólidos, la degradación térmica de polímeros y la cristalización de vidrios<sup>[163]</sup>. Sin embargo, a lo largo de la aplicación práctica del análisis cinético a reacciones heterogéneas, como las reacciones sólido-gas, han surgido dudas acerca de la idoneidad de algunos métodos cinéticos, la disparidad en los parámetros cinéticos calculados y la calidad de los datos experimentales<sup>[161]</sup>.

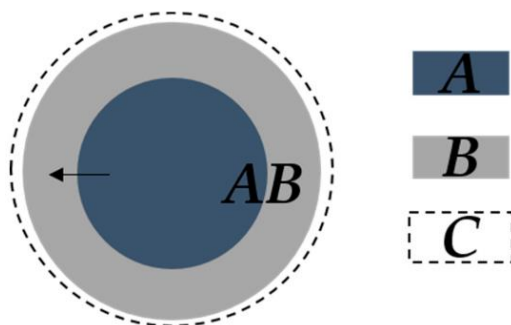
La cinética de las reacciones en estado sólido se describe generalmente por dos funciones: una,  $f(T)$ , que tiene una dependencia de la temperatura,  $T$ , y la otra,  $f(\alpha)$ , que tiene en cuenta la conversión,  $\alpha$ <sup>[164]</sup>.  $f(T)$  se expresa mediante la ecuación de Arrhenius y  $f(\alpha)$  mediante una expresión logarítmica normalmente asociada con el modelo físico que describa la cinética de la reacción en estado sólido (algunos ejemplos se muestran en la Tabla 1). Estos modelos físicos se han propuesto asumiendo una fuerza motriz, es decir, crecimiento de interfaz, difusión, crecimiento de nucleación y una geometría simplificada y homogénea<sup>[165]</sup>.

**Tabla 1.** Expresiones algebraicas para la función  $f(\alpha)$  para los mecanismos más comunes en reacciones en estado sólido y sus correspondientes ecuaciones equivalentes reducidas de Sestak-Berggren.

Mecanismo	Símbolo	$f(\alpha)$	Ecuación equivalente reducida de Sestak-Berggren
Reacción controlada por la fase del perímetro (área restringida, por ejemplo, forma bidimensional)	<b>R2</b>	$(1-\alpha)^{1/2}$	$(1-\alpha)^{1/2}$
Reacción controlada por la fase del perímetro (volumen restringido, por ejemplo, forma tridimensional)	<b>R3</b>	$(1-\alpha)^{2/3}$	$(1-\alpha)^{2/3}$
Ley de descomposición unimolecular (nucleación instantánea y crecimiento unidimensional)	<b>F1</b>	$(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$
Nucleación instantánea aleatoria y crecimiento del núcleo en dos dimensiones (ecuación de Avrami-Erofeev)	<b>A2</b>	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2,079(1-\alpha)^{0,806}\alpha^{0,515}$
Nucleación instantánea aleatoria y crecimiento del núcleo en tres dimensiones (ecuación de Avrami-Erofeev)	<b>A3</b>	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3,192(1-\alpha)^{0,748}\alpha^{0,693}$
Difusión en dos dimensiones (forma de la partícula bidimensional)	<b>D2</b>	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$0,973(1-\alpha)^{0,425}\alpha^{-1,008}$
Ecuación de Jander de difusión en tres dimensiones (forma de la partícula tridimensional)	<b>D3</b>	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/\{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]\}$	$4,431(1-\alpha)^{0,951}\alpha^{-1,004}$

### 5.1. CINÉTICA DE LAS REACCIONES GAS-SÓLIDO

Las reacciones sólido-gas implican la transformación de un sólido en gas y otro sólido, y viceversa. La Figura 18 muestra un esquema de una reacción sólido-gas.



**Figura 18.** Esquema de una reacción sólido-gas:  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ .

La forma en que ocurren estos procesos se expresa mediante la variación de la conversión con el tiempo,  $X(t)$ . La naturaleza de las reacciones sólido-gas involucra la liberación o absorción de un gas y, por lo tanto,  $X(t)$  puede obtenerse usando cambios de masa, es decir, experimentos termogravimétricos.  $X(t)$  se describe frecuentemente usando el cambio de peso fraccional, que se obtiene usando la masa inicial ( $m_0$ ), la masa en el tiempo  $t$  ( $m_t$ ) y la masa final ( $m_f$ )<sup>[166]</sup>. Se utilizarán diferentes expresiones de  $X(t)$  dependiendo de si el proceso implica descomposición (pérdida de peso) o formación de producto (aumento de peso):

$$X(t) = \begin{cases} \text{pérdida de masa, } m_0 > m_t \rightarrow \frac{m_0 - m_t}{m_0^w} \\ \text{ganancia de masa, } m_0 < m_t \rightarrow \frac{m_t - m_0}{m_f^w} \end{cases} \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde  $w$  es la fracción ponderal de la masa del sólido que contribuye efectivamente a la reacción. Como  $X(t)$  puede no alcanzar necesariamente la unidad (lo que indicaría que la reacción se completó), el grado de conversión ( $\alpha$ ) se usa comúnmente en el análisis de la cinética de reacción sólido-gas.  $\alpha$  se obtiene de la ecuación (2).

La masa se normaliza por el peso máximo obtenido en el proceso para obtener valores en el rango de 0 a 1, independientemente del máximo  $X(t)$ :

$$\alpha \begin{cases} \text{pérdida de masa, } m_0 > m_t \rightarrow \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \text{ para } m_0 = m_{max} \\ \text{ganancia de masa, } m_0 < m_t \rightarrow \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} \text{ para } m_f = m_{max} \end{cases} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Estos valores de  $X(t)$  y  $\alpha$  suelen cambiar en el transcurso de la reacción con respecto al tiempo y pueden tener formas características<sup>[167]</sup>. Los modelos cinéticos de gas sólido se utilizan para comprender estas formas y relacionarlas con los diferentes mecanismos involucrados<sup>[168]</sup>. La velocidad de reacción ( $d\alpha/dt$ ) de una reacción sólido-gas se describe comúnmente mediante la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)h(P)f(\alpha) \quad \text{Ecuación (3)}$$

donde  $k(T)$  es la constante de velocidad de reacción dependiente de la temperatura, expresada en  $\text{min}^{-1}$ ;  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción que describe el mecanismo; y  $h(P)$  es el término de dependencia de la presión. La ecuación de Arrhenius se usa a menudo para describir  $k(T)$ :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación (4)}$$

donde  $A$  es el factor preexponencial o de frecuencia ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  es la energía de activación ( $\text{J/mol}$ ),  $R$  es la constante universal de los gases ( $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ) y  $T$  es la temperatura ( $\text{K}$ ). Sustituyendo la *ecuación (4)* en *(3)* se obtiene la forma diferencial de  $d\alpha/dt$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) h(P)f(\alpha) \quad \text{Ecuación (5)}$$

Los métodos de análisis cinético de sólido-gas son diferenciales, basados en la forma diferencial del modelo de reacción,  $f(\alpha)$ ; o integral, basada en la forma

integral  $g(\alpha)$ . La expresión para  $g(\alpha)$  se obtiene reorganizando la *ecuación (5)* y luego integrando, lo que lleva a la expresión general de la forma integral:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) h(P) dt \quad \text{Ecuación (6)}$$

Experimentalmente, las reacciones sólido-gas se pueden realizar en condiciones isotérmicas o no isotérmicas. Se puede obtener una solución analítica a la *ecuación (6)* para experimentos isotérmicos porque el integrando es independiente del tiempo<sup>[169]</sup>. Sin embargo, se ha cuestionado la precisión de las técnicas isotérmicas porque la reacción puede comenzar durante el proceso de calentamiento. Además, el rango de temperatura donde se evalúa  $\alpha$  es mucho menor, lo que exagera los errores en el cálculo de los parámetros cinéticos<sup>[170]</sup>. Por estas razones, se prefieren los experimentos no isotérmicos a los experimentos isotérmicos. Los experimentos no isotérmicos emplean una velocidad de calentamiento ( $\beta$  en K/min), que es constante en el tiempo. Por lo tanto, la *ecuación (6)* se transforma para expresar  $\alpha$  en función de la temperatura, *ecuación (7a)*. La *ecuación (7b)* es la ecuación inicial para muchos métodos integrales de evaluación de parámetros cinéticos no isotérmicos con  $\beta$  constante:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) h(P) f(\alpha) \quad \text{Ecuación (7a)}$$

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) h(P) dT \quad \text{Ecuación (7b)}$$

## 5.2. TERMOGRAVIMETRÍA

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método de análisis térmico en el que se miden los cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales en función del aumento de temperatura con velocidades de calentamiento constantes, o bien, en función del tiempo manteniendo la temperatura y/o la pérdida de masa constantes. Estos métodos pueden proporcionar información sobre fenómenos

físicos y químicos, como transiciones de fase de segundo orden que incluyen vaporización, sublimación, absorción y desorción o quimisorciones, desolvataciones (especialmente deshidratación) y descomposición. El TGA se usa comúnmente para determinar características preseleccionadas de materiales que exhiben pérdida o ganancia de masa debido a la descomposición, oxidación o pérdida de volátiles (como la humedad). Las aplicaciones más comunes del TGA son:

- Caracterización de materiales a través del análisis de patrones de descomposición característicos.
- Estudio de mecanismos de degradación y cinética de reacción.
- Determinación del contenido orgánico en una muestra.
- Determinación del contenido inorgánico en una muestra, que puede ser útil para corroborar las estructuras de los materiales pronosticados o simplemente usarse como análisis químico.

En una curva TGA, el eje de coordenadas (eje y) es el porcentaje de pérdida de masa y el eje de abscisas (eje x) es la temperatura (o el tiempo, ya que la mayor parte del tiempo se utiliza una tasa de calentamiento directo)<sup>[171,172]</sup>.

### 5.3. ESTUDIO Y MODELADO CINÉTICO

La obtención de parámetros cinéticos con un significado físico real en el caso de reacciones complejas como la pirólisis, la combustión y la gasificación de biomasa no es sencilla. Los métodos isoconversionales se encuentran entre los métodos cinéticos más fiables para el tratamiento de datos termogravimétricos. Estos métodos son muy efectivos cuando se desconoce el mecanismo de reacción y en casos de reacciones complejas que involucran varios pasos consecutivos paralelos, o bien, una combinación de éstos. Las principales ventajas de los métodos isoconversionales son que permiten una evaluación de la energía de activación efectiva,  $E_a$ , sin asumir ninguna forma del modelo de reacción, y pueden detectar cambios en los pasos limitantes de la velocidad de reacción general

medidos con técnicas termogravimétricas. Los cambios en el mecanismo de reacción se observan analizando los cambios en la variación de  $E_a$ . Por esta razón, los métodos isoconversionales se han utilizado en gran medida para estudiar la cinética de reacción de numerosos procesos complejos de pirólisis de biomasa<sup>[173]</sup>.

#### 5.4. MÉTODOS DE CÁLCULOS CINÉTICOS

De manera similar a la *ecuación (6)*, la *ecuación (7b)* no tiene solución analítica en condiciones no isotérmicas y deben usarse expresiones algebraicas como aproximaciones. Los métodos cinéticos comúnmente utilizados se pueden clasificar según el tipo de aproximaciones utilizadas y/o las suposiciones realizadas:

- Métodos de ajuste del modelo, donde las expresiones de  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$  se aproximan a expresiones lineales o no lineales definidas que dependen de  $\alpha$  y del orden de reacción,  $n$ . Estos métodos proporcionan valores globales de  $E_a$  y  $A$  correspondientes a mecanismos cinéticos<sup>[163]</sup>.
- Los métodos sin modelo asumen que  $d\alpha/dt$  en un valor específico de conversión es solo una función de la temperatura y no ajustan los datos experimentales a los modelos de reacción asumidos<sup>[174]</sup>. Los métodos sin modelo a menudo comienzan con la *ecuación (7b)*, que se linealiza para obtener  $E_a$ . Estos métodos, sin embargo, no puede obtener valores independientes de  $A$  sin hacer suposiciones acerca de  $f(\alpha)$ . La aplicación a posteriori de un método de ajuste de modelo de  $f(\alpha)$  se puede aplicar para obtener  $A$ .
- Los modelos cinéticos generalizados permiten que la reacción consista en una combinación simultánea de múltiples pasos. En el caso de reacciones simultáneas de varios pasos, no se pueden utilizar métodos sin modelos ni de ajuste de modelos para determinar  $E_a$  y  $A$ . Por lo tanto, se debe aplicar un modelo fisicoquímico específico para la reacción en

cuestión<sup>[175]</sup>. Estos métodos tienen la ventaja de combinar los efectos de transferencia de masa y calor en un solo modelo. Sin embargo, pueden ser complicados de implementar, lo que lleva a largos tiempos de simulación. Además, estos métodos se basan exclusivamente en otros parámetros empíricos (por ejemplo, porosidad, densidad aparente o fracción vacía) que pueden variar con las condiciones de síntesis.

Como se mencionó al principio de este capítulo, la cinética sólido-gas se basa en última instancia en medir los cambios de masa de una muestra sólida para obtener los valores de  $\alpha$  requeridos para resolver las *ecuaciones (2), (6) o (7b)*. El análisis termogravimétrico (TGA) es un medio popular para obtener cambios de peso cuantitativos. Uno de los temas críticos es obtener datos de buena calidad del TGA. Los factores experimentales, como el tamaño de las partículas, la masa de la muestra y el caudal de gas, deben controlarse para reducir la influencia de las limitaciones de transferencia de masa externas e internas. Reducir el tamaño de las partículas y dispersarlas puede minimizar las limitaciones de transferencia de masa entre partículas, mientras que la adopción de caudales de gas elevados puede minimizar las limitaciones de transferencia de masa externa. La elección del caudal de gas suele estar limitada por el tipo de analizador TGA utilizado.

#### *5.4.1. Métodos de ajuste del modelo de cinética de la reacción*

Los métodos de ajuste del modelo se basan en la adaptación de datos experimentales a varios modelos de reacción en estado sólido conocidos y, de esta manera, obtener los parámetros  $E_a$  y  $A$ . El principio general es minimizar la diferencia entre los datos calculados y los medidos experimentalmente para las expresiones de velocidad de reacción dadas en la Tabla 2<sup>[163]</sup>.

La Tabla 2 clasifica los modelos cinéticos para los mecanismos de reacción y proporciona las funciones algebraicas para  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$ .

**Tabla 2.** Expresiones cinéticas  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$  de ajuste de modelo para distintos mecanismos de reacción.

Modelo de reacción	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Orden cero	F0	1	$\alpha$
Primer orden	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Segundo orden	F2	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$
Tercer orden	F3	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$
Avrami-Erofeyev	A2	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev	A3	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev	A4	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Prout-Tompkins	B1	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha(1-\alpha)]+c^\alpha$
Ley de potencia	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Área restringida	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Volumen restringido	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Difusión en una dimensión	D1	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2$
Difusión en dos dimensiones	D2	$-\ln(1-\alpha)$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)]+\alpha$
Difusión en tres dimensiones	D3	$\{3[(1-\alpha)^{2/3}]\}/[2-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginsting-Brounshtein	D4	$(3/2)\{1/[(1-\alpha)^{-1/3}-1]\}$	$1- \{[(2/3)\alpha]-[(1-\alpha)^{2/3}]\}$

□ *Aproximación integral*

Las aproximaciones integrales se emplean comúnmente en análisis cinéticos no isotérmicos. Las aproximaciones integrales se basan en la ecuación (6) y generalmente omiten el término de dependencia de la presión,  $h(P)$ . La integral de la ecuación (7b) se puede aproximar reemplazando  $x$  por  $E_a/RT$ <sup>[176]</sup>:

$$\int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \left(\frac{R}{E_a}\right) T^2 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) Q(x) \quad \text{Ecuación (8)}$$

donde  $Q(x)$  es una función que cambia lentamente con  $x$  y está cerca de la unidad[176]. Alternativamente, se puede expresar en términos de  $p(x)$ :

$$\int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \quad \text{Ecuación (9)}$$

donde  $p(x)$  se usa para transformar los límites de integración de  $T$  a  $x$ <sup>[176]</sup>:

$$p(x) = \int_0^\infty \left(\frac{1}{x^2}\right) \exp(-x) dx \quad \text{Ecuación (10)}$$

Entonces se puede obtener una expresión para  $g(\alpha)$  sustituyendo la *ecuación (10)* en la *ecuación (9)* y luego en la *ecuación (6b)*:

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \left(\frac{A}{\beta}\right) \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \\ &= \left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) \left(\frac{1}{x^2}\right) \exp(-x) Q(x) \end{aligned} \quad \text{Ecuación (11)}$$

Como  $Q(x)$  no tiene solución analítica, hay muchas aproximaciones disponibles, incluyendo el enfoque de Agarwal y Sivasubramaniam (A&S)<sup>[177]</sup> y la aproximación de Coats-Redfern (CR)<sup>[176]</sup>. El método CR utiliza una serie de funciones matemáticas que convergen y consigue aproximar  $Q(x)$  para que sea  $\frac{x-2}{x}$ , lo que lleva a la siguiente expresión de  $g(\alpha)$ :

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} T^2 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \frac{(x-2)}{x} \quad \text{Ecuación (12)}$$

Por lo tanto, los gráficos de  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  vs.  $1/T$  (gráficos de Arrhenius) producirán una línea recta para la cual la pendiente y el intercepto permiten una estimación de  $E_a$  y  $A$ <sup>[178]</sup>:

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = - \left( \frac{-E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + \ln \left( \frac{AR}{E_a \beta} \right) \left( 1 - \frac{2RT_{media}}{E_a} \right) \quad \text{Ecuación (13)}$$

donde  $T_{media}$  es la temperatura promedio en el transcurso de la reacción<sup>[179]</sup>.

Se puede obtener un par de  $E_a$  y  $A$  para cada mecanismo mediante ajuste lineal de datos y el mecanismo se elige basándose en el mejor coeficiente de correlación lineal. Sin embargo, se deben tomar consideraciones cuidadosas, ya que seleccionar la mejor expresión de  $g(\alpha)$  que produzca el mejor ajuste podría conducir a conclusiones erróneas. Como todos los métodos de ajuste de modelos, CR no debe aplicarse a reacciones simultáneas de múltiples pasos, aunque puede representar adecuadamente un proceso de múltiples pasos con un solo paso limitante de la velocidad<sup>[163]</sup>.

#### 5.4.2. Métodos sin modelo de ajuste o isoconversionales

Los métodos sin modelo de ajuste calculan  $E_a$  independientemente de un modelo de reacción y requieren múltiples conjuntos de datos<sup>[180]</sup>, por lo tanto, se evitan las suposiciones sobre un mecanismo de reacción. Otro beneficio de estos métodos es que se pueden identificar procesos de varios pasos. Los parámetros cinéticos ( $E_a$  y  $A_a$ ) dependen de los valores de  $\alpha$  y normalmente se obtienen en el rango de  $0,05 < \alpha < 0,95$ . Los métodos sin modelo incluyen métodos isoconversionales diferenciales e integrales<sup>[163]</sup>.

##### □ Métodos isoconversionales diferenciales

Los métodos isoconversionales diferenciales se basan en la forma diferencial de la ecuación cinética:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) h(P) f(\alpha) \quad \text{Ecuación (7a)}$$

Si se ha considerado la dependencia de la presión en el análisis cinético, la forma diferencial de la ecuación cinética será:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) \frac{(P_0 - P)}{P_0} f(\alpha) \quad \text{Ecuación (14)}$$

El principio de isoconversión se basa en la dependencia de la temperatura de la velocidad de reacción, que se puede utilizar para evaluar la isoconversión,  $E_\alpha$ , relacionada con un  $\alpha$  dado. Siguiendo este principio, *el modelo isoconversional de Friedman* se realiza tomando la derivada logarítmica de la velocidad de reacción:

$$\ln\left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad \text{Ecuación (15)}$$

En cada valor de  $\alpha$ , el valor de  $E_\alpha$  se determina a partir de la pendiente de un gráfico de  $\ln(d\alpha/dT)_{\alpha,i}$  contra  $1/T_{\alpha,i}$  como en la *ecuación (15)*. Para experimentos no isotérmicos,  $i$  representa una tasa de calentamiento individual y  $T_{\alpha,i}$  es la temperatura a la que se alcanza el grado de conversión en el programa de temperatura<sup>[163]</sup>. En este método, el término  $h(P)$  podría ser despreciable o incluirse como una corrección de presión en la siguiente expresión<sup>[181]</sup>:

$$E_{\alpha(P)} = E_\alpha + \Delta H_r \frac{P_0}{(P_0 - P)} \quad \text{Ecuación (16)}$$

donde  $E_\alpha$  y  $E_{\alpha(P)}$  denotan la energía de activación antes y después de aplicar la corrección de presión para un determinado grado de conversión  $\alpha$ , respectivamente.  $\Delta H_r$  es la entalpía estándar (kJ/mol) en el rango de temperatura de la reacción y se puede evaluar mediante la ecuación de van't Hoff:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_r}{RT} + \frac{\Delta S_r}{R} \quad \text{Ecuación (17)}$$

donde  $\Delta S_r$  es el cambio de entropía (J/(mol·K)) del sistema y  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio de la reacción sólido-gas.

□ *Métodos isoconversionales integrales*

Los métodos isoconversionales integrales aplican el mismo principio de linealización que los métodos isoconversionales diferenciales a la ecuación integral (*Ecuación (6)*). La forma general es ahora:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = Const - C\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad \text{Ecuación (18)}$$

donde  $B$  y  $C$  son los parámetros determinados por el tipo de aproximación integral de temperatura. Se pueden aplicar varias aproximaciones, una de ellas es la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)<sup>[182]</sup> que aproxima  $B = 0$  y toma la forma:

$$\ln(\beta_i) = Const - 1,052\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad \text{Ecuación (19)}$$

Desde entonces, se han desarrollado métodos numéricos para resolver la aproximación integral que muestran una mayor precisión<sup>[163]</sup>.

El método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), un método de velocidad de calentamiento múltiple, se ha aplicado ampliamente para determinar  $E_a$  debido a su facilidad de uso. La ecuación básica del método se deriva de la *ecuación (5)* bajo la condición de máxima velocidad de reacción:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[ \frac{E_a\beta}{RT_{max}^2} + Af'(\alpha_m)\exp\left(-\frac{E_a}{RT_{max}}\right) \right] \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{max} = 0 \quad \text{Ecuación (20)}$$

donde  $f'(\alpha) = df(\alpha)/d\alpha$  y el subíndice  $max$  se refiere al valor máximo. Tras derivar y reordenar términos, se obtiene la ecuación de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E_a}f'(\alpha_m)\right) - \frac{E_a}{RT_{m,i}} \quad \text{Ecuación (21)}$$

Las limitaciones del método son que un valor preciso de  $E_a$  requiere que  $f'(\alpha_{\max})$  sea independiente de la tasa de calentamiento  $\beta$ , lo que no se cumple en algunos modelos de reacción y, por lo tanto, viola el principio de isoconversión. Además, el uso de aproximaciones significa que los métodos FWO y KAS son potencialmente menos precisos que los métodos diferenciales (método de Friedman)<sup>[163]</sup>.

#### 5.4.3. Método del modelo de distribución de energías de activación

El método de energía de activación distribuida (DAEM) ha sido utilizado para evaluar el comportamiento en la pirólisis de combustible fósiles, la degradación térmica de carbón y otros sistemas de reacción complejos<sup>[183]</sup>. Algunos estudios recientes ya han validado el método DAEM para la degradación de biomasa y la estimación de la distribución de energías de activación de residuos de biomasa o componentes como xilano y celulosa<sup>[184,185]</sup>.

El método DAEM se basa en dos supuestos: el primero, que el mecanismo de descomposición se produce debido a un considerable número de reacciones paralelas, independientes, de primer orden, segundo orden u orden -n con energías de activación particulares y, en segundo lugar, que estas energías de activación se expresan como una función continua de distribución  $f(E_a)$ <sup>[186]</sup>.

Cuando se usa el método DAEM para el estudio de la degradación de biomasa, los cambios en el contenido de compuestos volátiles,  $V$ , frente al tiempo,  $t$ , son dados por la siguiente expresión<sup>[187]</sup>:

$$1 - V/V^* = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/(RT)} dT\right) f(E_a) dE_a \quad \text{Ecuación (22)}$$

En la cual  $V^*$  es el contenido inicial de volátiles, además, la relación  $V/V^*$  denota el grado de conversión de la materia en cuestión,  $\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $E_a$  es la energía de activación,  $f(E_a)$  es la curva de distribución que

representa las diferentes energías de activación de las reacciones, y  $k_0$  es el factor de frecuencia de la respectiva energía de activación. La ecuación (22) puede ser simplificada en la expresión que se muestra a continuación<sup>[188]</sup>:

$$V/V^* = 1 - \int_{E_s}^{\infty} f(E_a) dE_a = \int_0^{E_s} f(E_a) dE_a \quad \text{Ecuación (23)}$$

La función  $f(E_a)$  es la curva de distribución normalizada de las energías de activación que describen los contrastes entre muchas reacciones y el parámetro  $k_0$  de cada una de las energías de activación. Considerando el modelo simplificado, la ecuación de Arrhenius puede ser descrita como<sup>[189]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a}\right) + 0,6075 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación (24)}$$

#### 5.4.4. Combinación de métodos sin modelo y de ajuste del modelo

Los métodos sin modelo o libres permiten evaluar  $E_a$  sin determinar el modelo de reacción. Sin embargo, es posible determinar el modelo de reacción (y A) combinando los resultados de un método sin modelo y un método de ajuste de modelo. La reacción se puede aproximar razonablemente como una cinética de un solo paso si  $E_a$  es casi constante con  $\alpha$ . Sin embargo, si  $E_a$  varía con  $\alpha$ , la reacción se puede dividir en varios pasos y se puede realizar un ajuste del modelo para cada paso<sup>[163]</sup>.

En esta combinación de métodos de ajuste del modelo y sin modelo, primero se realiza el método de Friedman, que da un rango de valores de  $E_a$  sobre la extensión de la reacción  $\alpha$ . Entonces, si el valor de  $E_a$  no varía considerablemente con  $\alpha$ , se puede calcular un valor medio  $E_0$ . Por consiguiente, se puede determinar un valor correspondiente de  $A_0$  usando el efecto de compensación<sup>[163]</sup>. El efecto de compensación asume una correlación lineal  $E_a$  y A. Por lo tanto, los valores de

$E_a$  y  $A$  obtenidos del ajuste del modelo (indicados como  $E_i$  y  $A_i$ ) se pueden usar para determinar las constantes  $a$  y  $b$ <sup>[163]</sup>:

$$\ln A_i = aE_i + b \quad \text{Ecuación (25)}$$

Diferentes funciones de  $f(\alpha)$  producen valores muy diferentes de  $E_i$  y  $A_i$ , sin embargo, todas demuestran una fuerte correlación lineal basada en los parámetros  $a$  y  $b$ <sup>[163]</sup>. Por lo tanto, el valor promedio  $E_0$  se puede usar para determinar la estimación sin modelo del factor preexponencial,  $A_0$ , usando las constantes  $a$  y  $b$ :

$$\ln A_0 = aE_0 + b \quad \text{Ecuación (26)}$$

La forma integral del modelo de reacción se puede reconstruir sustituyendo  $E_0$  y  $A_0$  en la *ecuación (7b)*, que luego se puede trazar y comparar con las curvas teóricas  $g(\alpha)$  (consulte la Tabla 1) para sugerir un mecanismo de reacción<sup>[163]</sup>:

$$g(\alpha) = \frac{A_0}{\beta} \int_0^{T\alpha} \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) dT \quad \text{Ecuación (27)}$$

#### 5.4.5. Modelos cinéticos generalizados

Algunas reacciones sólido-gas muestran una mezcla de productos, reactivos e intermedios en constante cambio<sup>[190]</sup>. Estos pueden consistir en múltiples reacciones que ocurren simultáneamente y, en estos casos, el uso de métodos de ajuste del modelo y sin modelo producirá parámetros cinéticos erróneos y conducirá a conclusiones erróneas sobre los mecanismos de reacción<sup>[174]</sup>. Además, los métodos de ajuste de modelo y sin modelo no tienen en cuenta ninguna de las propiedades morfológicas de la muestra que reacciona que podría ser relevante para la cinética de la reacción<sup>[175]</sup>. Por ejemplo, la nucleación y el crecimiento se reducen a las relaciones de Avrami (que suponen que la nucleación se produce en la mayor parte del sólido) sin tener en cuenta el hecho de que la nucleación también se produce en la superficie<sup>[175]</sup>.

A la luz de estos desafíos, Pijolat y col. (2018) describen el uso de un "enfoque generalizado", que es útil para modelar reacciones gas-sólido, independientemente de sus características morfológicas individuales y el tipo de reacción<sup>[175]</sup>. A diferencia de los modelos comentados en las apartados anteriores, estos modelos morfológicos no asumen que  $k(T)$  varía con la temperatura a través de una dependencia de Arrhenius, o que existe una dependencia de  $f(\alpha)$  en  $\alpha$ <sup>[175]</sup>. Este enfoque generalizado conduce a una ecuación de velocidad con "variables" termodinámicas (por ejemplo, temperatura y presiones parciales) y variables morfológicas. Los modelos físicos que determinan la variación de la velocidad de reacción con el tiempo se denominan modelos geométricos.

A diferencia de los métodos de ajuste del modelo y sin modelo, los modelos cinéticos generalizados son específicos del sistema de reacción considerado.

#### *5.4.6. Recomendaciones y conclusiones*

En los anteriores puntos se comentaron algunos de los métodos más generales para el estudio de la cinética de las reacciones sólido-gas. Se revisaron los diferentes métodos y se pueden hacer las siguientes recomendaciones:

- La calidad de los datos medidos es fundamental para obtener resultados reproducibles y llevar a conclusiones similares. Es importante que el análisis TGA se realice con cuidado y se deben detallar los errores experimentales.

- Los diferentes métodos cinéticos deben realizarse en paralelo y compararse entre sí. En particular, se ha encontrado que es muy útil realizar métodos sin modelo (por ejemplo, el método de Friedman) antes que métodos de ajuste de modelo (aproximaciones integrales o diagramas maestros). Esta combinación debe ser considerada para futuros estudios de reacciones sólido-gas que muestren un solo paso. Esta recomendación está respaldada por el Comité de Cinética de la Confederación Internacional para el Análisis Térmico y la Calorimetría (ICTAC), que recomienda el uso de experimentos de velocidad de calentamiento múltiple en lugar de experimentos de velocidad de calentamiento simple<sup>[163]</sup>.
- Si la metodología anterior no puede reproducir los resultados experimentales, entonces se debe realizar un método generalizado. Además, se debe considerar la metodología generalizada cuando el análisis cinético se realiza en partículas en lugar de muestras en forma de polvo y donde se aplican reacciones simultáneas de varios pasos, ya que los métodos anteriores conducirán a conclusiones erróneas.

## 6. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS

La caracterización se refiere al proceso de dilucidar las propiedades de una sustancia. Los métodos típicamente adoptados para caracterizar los productos de procesos termoquímicos aplicados a biomasa incluyen espectroscopía, microscopía, calorimetría, dispersión de luz o radiación, cromatografía o procedimientos gravimétricos, entre otros muchos. Se han adoptado una gran cantidad de métodos analíticos para dilucidar las características físicas y químicas del bio-oil, el biocarbón y los gases producidos durante los tratamientos termoquímicos.

**Tabla 3.** Métodos típicos utilizados en la caracterización de bio-oil.

<b>Propiedad analizada</b>	<b>Método analítico</b>	<b>Referencia</b>
Composición elemental	ASTM D5373 mediante analizador elemental	Özçimen y Karaosmanoğlu (2004) <sup>[191]</sup>
Contenido de azufre	ASTM D4294 por fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF)	Marguí y col. (2019) <sup>[192]</sup>
Contenido de humedad	ASTM E203 mediante valoración de Karl Fischer	Jo Yong Park y col. (2019) <sup>[193]</sup>
Identificación y cuantificación de componentes	Cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas (GC/MS), cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)	Michailof y col. (2014) <sup>[194]</sup> ; Tessini y col. (2011) <sup>[195]</sup>
Distribución de peso molecular	Espectrometría de permeación de gel (GPC), espectrometría de masas de ionización/desorción láser asistida por matriz (MALDI)	Harman-Ware y col. (2018) <sup>[196]</sup> ; Ying Lu y col. (2020) <sup>[197]</sup>
Poder calorífico bruto	Estimación teórica	Jourabchi y col. (2016) <sup>[198]</sup>
Residuos de carbón	ASTM E203 mediante método de destilación destructiva	Gholizadeh y col. (2019) <sup>[199]</sup>
Acidez o alcalinidad, pH	ASTM D664 mediante método de valorización potenciométrica	Liping y col. (2014) <sup>[200]</sup>
Punto de inflamabilidad, punto de fluidez y rango de ebullición (°C)	ASTM D93, D97, Y D2887, respectivamente	Oasmaa y col. (2015) <sup>[201]</sup> ; De Rezende y col. (2015) <sup>[202]</sup>
Densidad a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	ASTM D4052 mediante densímetro digital	Dimitriadis y col. (2021) <sup>[203]</sup>
Viscosidad cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D445-03 mediante viscosímetro digital	Kamel y col. (2017) <sup>[204]</sup>
Grupos funcionales	Espectrometría de rayos infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y cercana al infrarrojo-IR (NIR)	Dengyu Chen y col. (2014) <sup>[205]</sup> ; Lestander y col. (2018) <sup>[206]</sup>

El contenido de agua del bio-oil se ha llevado a cabo típicamente con el método de valoración de Karl-Fischer usando un analizador elemental para realizar el análisis de distribución de elementos. Se utiliza cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas (GC/MS) para analizar los componentes orgánicos presentes en el bio-oil con un pretratamiento anterior del líquido para evitar sólidos y agua en la mezcla orgánica. A partir de los resultados científicos, se han identificaron más de cien compuestos que se agrupan en siete categorías: anhídros azúcares, fenoles, cetonas, aldehídos, ácidos, furanos e hidrocarburos<sup>[118]</sup>. Otros investigadores han optado por estudiar los compuestos del bio-oil con el método FTIR como método complementario a la GC/MS. Los resultados obtenidos mostraron que el bio-oil estaba compuesto por varios compuestos oxigenados y aromáticos que incluían cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, fenoles y otros muchos<sup>[207]</sup>. La viscosidad del bio-oil suele ser alta (10 cSt) en comparación con la del diésel (2,1 cSt) y la gasolina (0,12 cSt). Este producto líquido en su mayoría se basa en dos fases distintas: una fase oleosa y una fase acuosa. Después de analizar ambas fases, se ha observado que la fase oleosa está compuesta por fenoles, ácidos, hidrocarburos, cetonas, alcoholes y aromáticos, lo que la hace una mezcla compleja, mientras que la fase acuosa tiene como composición principal ácido acético y cetonas ramificadas<sup>[208]</sup>.

En el análisis de la fracción sólida, o biocarbón, se puede usar tanto microscopía electrónica de barrido (SEM) como espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX), o una combinación de ambas SEM-EDX, para analizar la superficie del biocarbón. El método BJH (Barrett Joyner Halenda) es adecuado para determinar la distribución de poros del biocarbón. La degradación térmica del material del biocarbón se estudia mediante análisis termogravimétrico (TGA) y/o calorimetría diferencial de barrido (DSC).

**Tabla 4.** Métodos típicos utilizados en la caracterización de biocarbón.

<b>Propiedad analizada</b>	<b>Método analítico</b>	<b>Referencia</b>
Análisis inmediato	ASTM D1762-84 mediante termogravimetría	Enders y col. (2012) <sup>[209]</sup>
Análisis elemental	ASTM D3176-89 mediante analizador elemental	Shen y col. (2015) <sup>[210]</sup>
Grupos funcionales	Espectrometría de rayos infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	Leng y col. (2020) <sup>[211]</sup>
Aromaticidad	Espectrometría de resonancia nuclear magnética (NMR)	Amin y col. (2016) <sup>[212]</sup>
Fases cristalinas	Difracción de rayos X (DRX)	Yoo y col. (2018) <sup>[213]</sup>
Área de superficie, BET	Adsorción de gas inerte	Leng y col. (2021) <sup>[214]</sup>
Morfología de superficie	Microscopía de barrido de electrones	Xingzhu Ma y col. (2016) <sup>[215]</sup>
Distribución de tamaño de partícula	Equipamiento de dimensionamiento por láser	Shivaram y col. (2013) <sup>[216]</sup>
Conductividad eléctrica	Conductímetro	Yan Yue y col. (2019) <sup>[217]</sup>
Efectos sobre la masa y el calor durante el calentamiento en atmósferas gaseosas	Análisis termogravimétrico con calorímetro diferencial de barrido (TGA/DSC)	Park y col. (2019) <sup>[218]</sup>
Capacidad de intercambio de calor	Cromatografía de iones (IC)	Hagermann y col. (2017) <sup>[219]</sup>
Acidez y alcalinidad superficial	Valoración de Boehm	Fidel y col. (2017) <sup>[220]</sup>
Distribución elemental de la superficie	Microscopía de barrido de electrones con fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (SEM/EDX)	Kumar y col. (2019) <sup>[221]</sup>

El análisis BET (Brunauer, Emmet y Teller) también es una técnica de análisis de superficie que se utiliza para determinar el área superficial y la estructura de los poros del biocarbón. El análisis de difracción de rayos X (XRD) se puede utilizar

para determinar la naturaleza cristalina del material sólido carbonoso. La espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR), que es un método analítico, se puede utilizar para caracterizar el producto sólido mediante la determinación de los grupos funcionales y otros compuestos que están presentes. La fluorescencia de rayos X (XRF), un procedimiento no destructivo, también se puede utilizar para analizar la composición elemental del biocarbón.

El análisis FTIR para caracterizar el bio-oil y el biocarbón obtenidos mediante la pirólisis de biomasa permite determinar los cambios en la composición química de la materia prima en el transcurso del proceso. Para el análisis XRD, se pierde parte de la estructura cristalina de la celulosa, lo que indica que la degradación de la celulosa se produce durante el proceso de pirólisis, mientras que el análisis EDX muestra que el biocarbón consta de varios elementos inorgánicos, incluidos N, Na, K, Si, Al, Ca, Fe y Mg, que son nutrientes esenciales necesarios para los suelos fértiles, lo que los hace adecuados para aplicaciones en remediación de suelos<sup>[222]</sup>.

**Tabla 5.** Métodos típicos utilizados en la caracterización de gas no condensable pirolítico.

<i>Propiedad analizada</i>	<i>Método analítico</i>	<i>Referencia</i>
<i>Identificación de componentes en el gas y cuantificación</i>	<i>ASTM D1762-84, desorción térmica de las muestras de gas enviadas a cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (TD-GC/MS)</i>	<i>Nsaful y col. (2015)<sup>[223]</sup></i>
<i>Grupos funcionales</i>	<i>ASTM D3176-89, termogravimetría en línea-reflexión infrarroja por transformada de Fourier acoplada espectrometría de masas (TG-FTIR/MS)</i>	<i>Liu y col. (2022)<sup>[224]</sup></i>
<i>Contenido en sulfuro de hidrógeno</i>	<i>Espectrometría de rayos infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>Du y col. (2015)<sup>[225]</sup></i>
<i>Poder calorífico menor</i>	<i>Espectrometría de resonancia nuclear magnética (NMR)</i>	<i>Link y col. (2008)<sup>[226]</sup></i>

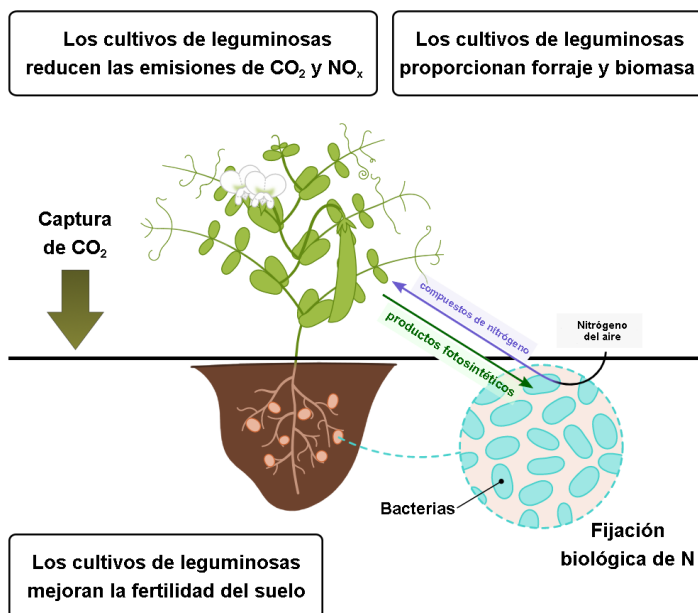
Para la caracterización de los productos gaseosos, se suele utilizar la cromatografía de gases (GC) y la espectrometría de masas (MS). Los gases producidos, compuestos principalmente por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y una pequeña parte de O<sub>2</sub>, se cuantifican mediante GC/MS. Se observa que al aumentar la temperatura aumenta la concentración de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> en la corriente de gas pirolítico<sup>[227]</sup>. También se ha utilizado la cromatografía de gases junto con detector de conductividad térmica (TCD) para caracterizar los gases permanentes del gas de pirólisis.

## **7. BIOMASAS LEGUMINOSAS COMO ALTERNATIVA RENOVABLE**

Las especies de plantas leguminosas tienen un papel importante que desempeñar en el aumento de la producción de los suelos gracias a la fijación nitrógeno, además de satisfacer otras demandas humanas como energía, forraje, madera y, si queremos hacer una aproximación a la temática de la Tesis Doctoral, su uso en la producción de biocombustibles. Las leguminosas también ayudan a restaurar la materia natural del suelo y limitan los problemas de plagas y enfermedades cuando se usan en rotación con cultivos no leguminosos. La investigación ha demostrado que el proceso de fijación de nitrógeno orgánico es la forma más respetuosa con el medio ambiente de proporcionar las enormes cantidades de nitrógeno deseadas para producir cultivos de alto rendimiento con un contenido alto de proteínas. Para que ocurra el proceso de fijación de nitrógeno, la vegetación de estas especies debe entrar en una asociación o "simbiosis" con ciertos microorganismos conocidos como rizobios. Poco después de que las semillas de las leguminosas germinen, los rizobios que se encuentran en el suelo o se entregan como inóculo de semillas invaden los pelos de la raíz y atraviesan un hilo de infección hacia la raíz. Las bacterias se multiplican rápidamente en la raíz, causando que las células de la raíz se hinchen para estructurar nódulos<sup>[228]</sup>.

Las leguminosas aportan ciertas ventajas a la calidad del suelo como son el aumento de la materia natural, la mejora de porosidad, el reciclaje de nutrientes, la mejora de estructura, la disminución de pH, la diversificación de los estilos de vida microscópicos y la eliminación de la acumulación de enfermedades y los problemas de malezas de los cultivos tipo pasto.

Asimismo, las leguminosas contribuyen a una mayor diversidad de la flora y fauna del suelo dando una mayor estabilidad a la vida total del suelo. Las leguminosas también fomentan la producción de una mayor biomasa total en el suelo al proporcionar nitrógeno adicional. Los microbios del suelo utilizan el nitrógeno suplementado para descomponer los residuos ricos en carbono de cultivos como el trigo o el maíz.



**Figura 19.** Diagrama resumido de los beneficios del cultivo de especies leguminosas.

El uso de especies de plantas leñosas fijadoras de nitrógeno como cultivos energéticos y de usos múltiples tiene como objetivo aumentar el rendimiento en cuanto a producción de biomasa y mejorar las propiedades del suelo. La eficacia de esta opción ha sido estudiada en entornos mediterráneos y en la propia provincia de Huelva, especialmente el uso de cultivos de rotación corta en entornos con escasez de agua y nutrientes.

En este sentido, la incorporación de especies vegetales fijadoras de nitrógeno a los cultivos energéticos, como la leucaena, puede representar una opción interesante y, además del tradicional uso múltiple de este género, permite la extracción de nuevos productos químicos mediante técnicas de biorrefinería permitiendo valorizar la biomasa desde otros ángulos<sup>[229,230]</sup>. Se espera que las especies fijadoras de nitrógeno mejoren la fertilidad del suelo al tiempo que mejoran la productividad de los cultivos<sup>[231]</sup> y brinden otros servicios ecosistémicos, como forraje verde, restauración del suelo y captura de carbono<sup>[232]</sup>. Además, pueden contribuir a la disminución del uso de fertilizantes nitrogenados, con la consiguiente reducción de los costos de energía<sup>[233]</sup>.

### 7.1. *CHAMAECYTISUS PROLIFERUS* (TAGASASTE)

Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) es un arbusto o árbol de hoja perenne originario de las Islas Canarias<sup>[234]</sup>. Su follaje comestible proporciona forraje para los rumiantes como aplicación históricamente más destacada<sup>[235]</sup>. Tagasaste crece bien en suelos arenosos profundos, pero no tolera la sal ni las condiciones de inundación<sup>[236]</sup>. Su sistema de raíces puede extenderse profundamente en el suelo (hasta 10 m), donde puede acceder a fuentes de agua más profundas que no están disponibles para las plantas en condiciones normales<sup>[237]</sup>.



**Figura 20.** *Tagasaste en las plantaciones de La Rábida, Huelva.*

Tagasaste es una planta de importante valor agronómico, como forraje produce cantidades considerables de alimento verde nutritivo y sabroso con alto contenido de proteína (20-25%)<sup>[234,238]</sup> y, en la práctica de recuperación de suelos, es una opción rentable para mejorar la producción agrícola en el agua de suelos hidrofóbicos<sup>[239]</sup>, disminución de los niveles freáticos<sup>[240,241]</sup> o aumento de la fertilidad del suelo<sup>[242]</sup>.

Se trata de una leguminosa arbustiva de crecimiento rápido que puede ser cultivada para la producción de energía o la explotación de sus residuos leñosos. Tagasaste es una especie altamente productiva, con típicamente más de 18 toneladas por hectárea por año<sup>[243]</sup>. Además, proporciona algunas ventajas destacadas como la protección del viento, el control de la erosión<sup>[244]</sup> y la salinidad del suelo<sup>[245]</sup>, la fertilización del suelo mediante la fijación de nitrógeno y/o el suministro de nutrientes<sup>[228]</sup>, y un alto contenido proteico que hace que sus plantas sean aptas como alimento para animales. La producción de forrajes en Canarias y Huelva fue de 15.568 y 18.314 kg/ha, respectivamente, en el año 2000 según el estudio de José Antonio González Duque de la Diputación de Huelva<sup>[243]</sup>.

Tagasaste comenzó a ser investigado a finales del siglo XIX, pero fue en 1982 cuando se determinaron sus características agronómicas<sup>[234,246–248]</sup>. Este arbusto crece más fácilmente en suelos arenosos y tolera bajas precipitaciones anuales (el límite inferior es de 300 mm) en algunas zonas de Australia y Nueva Zelanda, donde fue introducido a finales del siglo XIX.

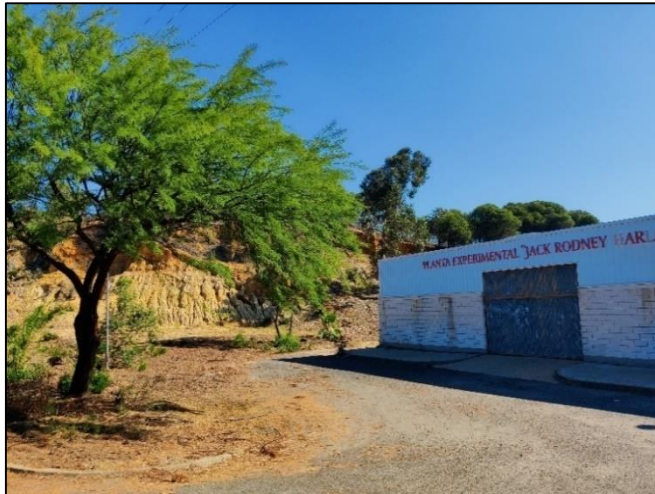
En las Islas Canarias (España), la producción de tagasaste a partir de los residuos de poda ha crecido en los últimos 15 años, debido a que el Instituto para la Conservación de la Naturaleza (ICONA) incluyó siembras en las diferentes islas en el Plan de Conservación de Suelos entre 1978 y 1983<sup>[249]</sup>. Tagasaste puede proporcionar materia orgánica y nitrógeno para el pastoreo del ganado y, por lo tanto, contribuye a reducir la importación de suplementos nutricionales. Por otro lado, la recolección necesaria para el adecuado rebrote de las plantas proporciona residuos de poda. Estos residuos podrían utilizarse como materia prima para la fabricación de papel o como base de biocombustibles tratándolos mediante tratamientos termoquímicos. Los residuos de poda leñosa se formaron a partir de ramas de 0,5 a 5 cm de espesor. No existen referencias previas al uso de la madera de tagasaste para la fabricación de pulpa y papel o biocombustibles.



**Figura 21.** Tagasaste en su etapa de mayor floración.

### 7.2. *PROSOPIS ALBA*

*Prosopis alba* es una de las numerosas especies del género *Prosopis*, se trata de una especie forestal nativa de gran importancia en las Regiones semiáridas argentinas. Se distribuyen en aproximadamente 23 millones de hectáreas de bosques nativos de la Región Chaqueña, es dominante en áreas bajas y tramos de ríos que han sido abandonados por el cambio de curso los cuales ocupan un 10% de la superficie de la región, en las provincias de Chaco y Formosa, donde se concentra el 80% de extracción de madera de algarrobo blanco, como se le conoce coloquialmente<sup>[250]</sup>.



**Figura 22.** *Árbol adulto de la especie Prosopis en las instalaciones de La Rábida, Huelva.*

Comercialmente es una especie muy valorada por su madera, alto contenido en proteínas y azúcares de sus frutos, usados para alimento humano y forraje en poblaciones locales. Su extendido uso en la industria del mueble se debe a las excelentes propiedades fisicoquímicas de su madera: muy estable, densa y de baja contracción volumétrica.

Los árboles y arbustos de *Prosopis alba* tienen mecanismos que les permite tolerar o evadir el estrés hídrico. Los estudios de Villagra y col. (2009) sostienen que una de las estrategias que sigue consiste en desarrollar un sistema radical dimórfico extenso con una raíz vertical pivotante de varios metros de longitud y raíces superficiales, que se extienden lateralmente más allá del área ocupada por las copas lo cual facilita el acceso de agua tanto en profundidad como en superficie<sup>[251]</sup>.

*Prosopis alba* se adapta a ambientes secos y suelos contaminados<sup>[252–254]</sup> y, por lo tanto, es una buena candidata para proyectos de reforestación<sup>[255]</sup>. Además, el cumplimiento de los protocolos de Kioto implica necesariamente la reforestación con árboles con alto potencial de absorción de carbono, como ocurre en el caso de *Prosopis alba*<sup>[256]</sup>. Estas características y, en general, la capacidad de *Prosopis alba* para establecer una simbiosis de fijación de nitrógeno justifican su inclusión en los programas de reforestación.

### 7.3. *SESBANIA SESBAN*

*Sesbania sesban* es otra de las especies arbóreas más populares entre las leguminosas. *Sesbania sesban* se usa ampliamente como forraje y combustible, y puede habitar en ambientes salinos y en condiciones de inundación. Esta planta se encuentra en climas semiáridos a subhúmedos con precipitaciones entre 500 y 2000 mm por año. *Sesbania sesban* puede mantener y restaurar la fertilidad del suelo y detener su erosión. Estas plantas se pueden utilizar de forma eficaz para la recuperación de suelos contaminados con metales pesados debido a su capacidad para fijar nitrógeno a través de los nódulos de las raíces. La insuficiencia de nutrientes importantes y la toxicidad de los metales pesados podrían superarse utilizando plantas de *Sesbania sesban*.



**Figura 23.** Plantas jóvenes de *Sesbania sesban* en las plantaciones de La Rábida, Huelva.

El uso de barbechos de árboles de corta duración es una de las varias opciones agroforestales para restaurar la fertilidad del suelo. *Sesbania sesban* es una de las especies más estudiadas en zonas de África como prometedora en esta aplicación. Varios estudios llevados a cabo desde mediados del siglo pasado han demostrado el gran potencial de los barbechos de sesbania de dos o tres años para restaurar la fertilidad del suelo y aumentar los rendimientos de los cultivos. Los análisis mostraron que estos sistemas mejorados de barbecho eran factibles, rentables y aceptables para los agricultores. *Sesbania sesban* se identificó como una especie potencial debido a su amplia distribución, rápido crecimiento, facilidad de propagación y remoción, y porque nodula fácilmente, fija nitrógeno y produce una gran cantidad de biomasa<sup>[257]</sup>.

#### 7.4. *LEUCAENA LEUCOCEPHALA*

*Leucaena leucocephala* es una especie de leguminosas leñosa tropical que crece rápidamente y se adapta bien a una amplia gama de tipos de climas y suelos, pero, principalmente, en climas subtropicales no áridos<sup>[258]</sup>. *Leucaena leucocephala* es la especie dentro de las Leucaenas más extensamente cultivada

en todo el mundo, creciendo en muy buenas condiciones en América Latina, Asia, África y Oceanía, no tanto en Europa, donde se han realizado estudios recientes con posibles impactos de su cultivo en zonas mediterráneas. Dado que el género *Leucaena* incluye especies de rápido crecimiento y múltiples propósitos, los principales impactos que podrían esperarse en lugares donde se planta o tienen el potencial de ser plantados para la producción de biomasa son: recuperación de la fertilidad del suelo mediante la mejora de la materia orgánica y el contenido de nitrógeno<sup>[259]</sup>, producción de biocombustibles para la energía térmica del suelo control de la erosión y, por lo tanto, reducción de la escorrentía y mejora de la calidad del agua<sup>[260]</sup>, y forraje de alta calidad para el ganado rumiante<sup>[261]</sup>. Todo esto puede reactivar la economía rural al mismo tiempo que brinda beneficios ambientales. Además, el cultivo de *L. leucocephala* puede proporcionar materias primas para las industrias de la madera y el papel y para biorrefinerías<sup>[229,262]</sup>, así como restaurar suelos contaminados<sup>[263]</sup>. Finalmente, la capacidad de *L. leucocephala* de fijar nitrógeno y producir biomasa para uso energético contribuyen a reducir la fertilización nitrogenada y las emisiones de gases de efecto invernadero y a promover la captura de carbono<sup>[231,259,264]</sup>. Esto último, sería útil para la Unión Europea con el fin de cumplir con la promoción del uso de energías renovables (Unión Europea, 2018), y con el Acuerdo de París sobre el Cambio Climático de 2015 (Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, COP21)<sup>[265,266]</sup>.

Se le conoce como el “árbol milagroso” por su éxito mundial como árbol forrajero de larga vida y altamente nutritivo, así como por su gran variedad de otros usos<sup>[267]</sup>. Las especies de *Leucaena* mostraron una alta productividad de biomasa (más de 50 toneladas por hectárea por año en condiciones mediterráneas)<sup>[268,269]</sup>. Además, esta planta es ampliamente utilizada como forraje, combustible (combustión directa) y material de reforestación<sup>[267,270]</sup>.

Maneewan y col. (2014) han valorizado mediante tratamientos termoquímicos residuos de *L. leucocephala* aprovechando la fase líquida de pirólisis<sup>[271]</sup> y el biocarbón producido en el proceso<sup>[272]</sup>.



**Figura 24.** Planta de *Leucaena leucocephala* con vainas de fruto en La Rábida, Huelva.

*L. leucocephala* es ampliamente aceptado como un cultivo energético con una alta tasa de crecimiento, tanto del follaje como de la masa leñosa, y, además, es una buena leguminosa fijadora de nitrógeno capaz de crecer en relativamente poco tiempo y suelos pobres. Así, es apto para la producción masiva de bioetanol, piensos de calidad para el ganado, papel, carbón vegetal y leña, entre otros usos<sup>[229,273]</sup>. En consecuencia, *L. leucocephala* también se ha considerado como una fuente de biomasa adecuada para generar combustibles líquidos alternativos ("bio-oil") a través de la pirólisis. Sin embargo, el bio-oil obtenido de la pirólisis de biomasa normalmente no es apropiado para la combustión directa ya que contiene una alta proporción de compuestos oxigenados (35-40% (p/p)) producidos por la despolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina en la biomasa durante la pirólisis. Por esta razón, la desoxigenación

normalmente con catalizadores para mejorar el bio-oil de pirólisis de *Leucaena leucocephala* es un paso necesario<sup>[274]</sup>.

En resumen, el uso industrial y la valorización de *Leucaena leucocephala* tienen grandes ventajas con respecto a las plantas madereras tradicionales, ya que es una especie de rápido crecimiento y fácil propagación, así como también bajo costo de producción, además, debido a su carácter de leguminosa, ayuda a la fijación de nitrógeno en el suelo y, por tanto, a la mejora del suelo en el que se produzca su crecimiento.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Z. WANG, Z. FAN, X. ZHANG, B. LIU, X. CHEN, Status, trends and enlightenment of global oil and gas development in 2021, *Pet. Explor. Dev.* 49 (2022) 1210–1228. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(22\)60344-6](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(22)60344-6).
- [2] M. Khudaykulova, H. Yuanqiong, A. Khudaykulov, Economic Consequences and Implications of the Ukraine-Russia War, *Int. J. Manag. Sci. Bus. Adm.* 8 (2022) 44–52. <https://doi.org/10.18775/ijmsba.1849-5664-5419.2014.84.1005>.
- [3] X. Xu, Z. Wei, Q. Ji, C. Wang, G. Gao, Global renewable energy development: Influencing factors, trend predictions and countermeasures, *Resour. Policy.* 63 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101470>.
- [4] T. Hale, S.M. Smith, R. Black, K. Cullen, B. Fay, J. Lang, S. Mahmood, Assessing the rapidly-emerging landscape of net zero targets, *Clim. Policy.* 22 (2022) 18–29. <https://doi.org/10.1080/14693062.2021.2013155>.
- [5] P. Zhu, O.Y. Abdelaziz, C.P. Hulteberg, A. Riisager, New synthetic approaches to biofuels from lignocellulosic biomass, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 21 (2020) 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.08.005>.
- [6] R.R. Singhanian, A.K. Patel, T. Raj, M.L. Tsai, C.W. Chen, C.D. Dong, Advances and Challenges in Biocatalysts Application for High Solid-Loading of Biomass for 2nd Generation Bio-Ethanol Production, *Catalysts.* 12 (2022) 615–  
<https://doi.org/10.3390/catal12060615>.
- [7] J.A. Okolie, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass, Waste and Biomass Valorization. 12 (2021) 2145–2169. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>.

- [8] S.V. Vassilev, C.G. Vassileva, V.S. Vassilev, Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview, *Fuel*. 158 (2015) 330–350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.050>.
- [9] A. Singh, S. Nanda, F. Berruti, A review of thermochemical and biochemical conversion of miscanthus to biofuels, *Biorefinery Altern. Resour. Target. Green Fuels Platf. Chem.* (2020) 195–220. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-1804-1\\_9/COVER](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1804-1_9/COVER).
- [10] A. Tursi, A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion, *Biofuel Res. J.* 6 (2019) 962–979. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>.
- [11] Yokoyama, Shinya, Y. Matsumura, *The Asian Biomass Handbook: A Guide for Biomass Production and Utilization Support Project for Building Asian-Partnership for Environmentally Conscious Agriculture, Entrusted by Ministry of Agriculture, Forestry, and Fisheries The Japan Institute of Energy, Tokyo, Japan* (2008) 61–62.
- [12] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
- [13] B.C. Saha, Hemicellulose bioconversion, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30 (2003) 279–291. <https://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>.
- [14] S. Nanda, J. Maley, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, Physico-chemical evolution in lignocellulosic feedstocks during hydrothermal pretreatment and delignification, *J. Biobased Mater. Bioenergy.* 9 (2015) 295–308. <https://doi.org/10.1166/JBMB.2015.1529>.
- [15] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>.
- [16] H. Chen, Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose, *Biotechnol. Lignocellul.* (2014) 25–71. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7_2).
- [17] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 62 (2017) 33–86. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2017.05.004>.
- [18] F.M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Łukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4775–4800. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.01.088>.
- [19] A.J. Ragauskas, M. Nagy, D.H. Kim, C.A. Eckert, J.P. Hallett, C.L. Liotta, From Wood to Fuels: Integrating Biofuels and Pulp Production, *Industrial Biotechnology.* 2 (2006) 55–65. <https://doi.org/10.1089/ind.2006.2.55>.

- [20] A.U. Buranov, G. Mazza, Lignin in straw of herbaceous crops, *Ind. Crops Prod.* 28 (2008) 237–259. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.03.008>.
- [21] F.A.M. Reinoso, J. Rencoret, A. Gutiérrez, A.M.F. Milagres, J.C. Del Río, A. Ferraz, Fate of p-hydroxycinnamates and structural characteristics of residual hemicelluloses and lignin during alkaline-sulfite chemithermomechanical pretreatment of sugarcane bagasse, *Biotechnol. Biofuels.* 11 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1155-3>.
- [22] D. Fougere, S. Nanda, K. Clarke, J.A. Kozinski, K. Li, Effect of acidic pretreatment on the chemistry and distribution of lignin in aspen wood and wheat straw substrates, *Biomass and Bioenergy.* 91 (2016) 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.027>.
- [23] M.P. Pandey, C.S. Kim, Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 29–41. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>.
- [24] E. Novaes, M. Kirst, V. Chiang, H. Winter-Sederoff, R. Sederoff, Lignin and biomass: A negative correlation for wood formation and lignin content in trees, *Plant Physiol.* 154 (2010) 555–561. <https://doi.org/10.1104/pp.110.161281>.
- [25] S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, Butanol and ethanol production from lignocellulosic feedstock: Biomass pretreatment and bioconversion, *Energy Sci. Eng. 2* (2014) 138–148. <https://doi.org/10.1002/ese3.41>.
- [26] J.S. Lupoi, S. Singh, R. Parthasarathi, B.A. Simmons, R.J. Henry, Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49 (2015) 871–906. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.091>.
- [27] L. Zhang, A. Larsson, A. Moldin, U. Edlund, Comparison of lignin distribution, structure, and morphology in wheat straw and wood, *Ind. Crops Prod.* 187 (2022) 115432. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115432>.
- [28] J.A. Okolie, R. Rana, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, Supercritical water gasification of biomass: A state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis, *Sustain. Energy Fuels.* 3 (2019) 578–598. <https://doi.org/10.1039/c8se00565f>.
- [29] X. Wang, D.R. Ort, J.S. Yuan, Photosynthetic terpene hydrocarbon production for fuels and chemicals, *Plant Biotechnol. J.* 13 (2015) 137–146. <https://doi.org/10.1111/pbi.12343>.
- [30] S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel.* 94 (2012) 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.030>.

- [31] A.K. James, R.W. Thring, S. Helle, H.S. Ghuman, Ash management review-applications of biomass bottom ash, *Energies*. 5 (2012) 3856–3873. <https://doi.org/10.3390/en5103856>.
- [32] S. Nanda, J. Mohammad, S.N. Reddy, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels, *Biomass Convers. Biorefinery*. 4 (2014) 157–191. <https://doi.org/10.1007/s13399-013-0097-z>.
- [33] S. Nanda, J. A. Kozinski, A. K. Dalai, Lignocellulosic Biomass: A Review of Conversion Technologies and Fuel Products, *Curr. Biochem. Eng.* 3 (2015) 24–36. <https://doi.org/10.2174/2213385203666150219232000>.
- [34] S. Nanda, A.K. Dalai, F. Berruti, J.A. Kozinski, Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials, *Waste and Biomass Valorization*. 7 (2016) 201–235. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9459-z>.
- [35] D. Mohan, C.U. Pittman, S. Philip, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review Dinesh, *Prog. Energy Combust. Sci.* 62 (2017) 848–889. <https://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.
- [36] N. Joshi, A. Lawal, Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor, *Chem. Eng. Sci.* 74 (2012) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.052>.
- [37] S. Kim, B.E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass and Bioenergy*. 26 (2004) 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.002>.
- [38] S. Nanda, D. Golemi-Kotra, J.C. McDermott, A.K. Dalai, I. Gökalp, J.A. Kozinski, Fermentative production of butanol: Perspectives on synthetic biology, *N. Biotechnol.* 37 (2017) 210–221. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.02.006>.
- [39] I. Ullah Khan, M. Hafiz Dzarfan Othman, H. Hashim, T. Matsuura, A.F. Ismail, M. Rezaei-DashtArzhandi, I. Wan Azelee, Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage, *Energy Convers. Manag.* 150 (2017) 277–294. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.035>.
- [40] Sonal, E. Ahmad, S. Upadhyayula, K.K. Pant, Biomass-derived CO<sub>2</sub> rich syngas conversion to higher hydrocarbon via Fischer-Tropsch process over Fe–Co bimetallic catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 27741–27748. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.015>.
- [41] D.B. Levin, H. Zhu, M. Beland, N. Cicek, B.E. Holbein, Potential for hydrogen and methane production from biomass residues in Canada, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.027>.

- [42] J.F. Soares, T.C. Confortin, I. Toderò, F.D. Mayer, M.A. Mazutti, Dark fermentative biohydrogen production from lignocellulosic biomass: Technological challenges and future prospects, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 117 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109484>.
- [43] J. Sun, L. Xu, G. Hua Dong, S. Nanda, H. Li, Z. Fang, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, Subcritical water gasification of lignocellulosic wastes for hydrogen production with Co modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *J. Supercrit. Fluids.* 162 (2020) 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104863>.
- [44] S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, Supercritical water gasification of timothy grass as an energy crop in the presence of alkali carbonate and hydroxide catalysts, *Biomass and Bioenergy.* 95 (2016) 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.023>.
- [45] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (2006) 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>.
- [46] S.K. Nayak, B. Nayak, P.C. Mishra, M.M. Noor, S. Nanda, Effects of biodiesel blends and producer gas flow on overall performance of a turbocharged direct injection dual-fuel engine, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* (2019) 1–20. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1694101>.
- [47] L. Peng, L. Lin, J. Zhang, J. Zhuang, B. Zhang, Y. Gong, Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides, *Molecules.* 15 (2010) 5258–5272. <https://doi.org/10.3390/molecules15085258>.
- [48] S.H.A. Rahman, J.P. Choudhury, A.L. Ahmad, A.H. Kamaruddin, Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.016>.
- [49] P. Cetera, M. D’Auria, M. Mecca, L. Todaro, Gallic acid as main product in the water extractives of *Quercus frainetto* ten, *Nat. Prod. Res.* 33 (2019) 2864–2867. <https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1503266>.
- [50] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 35–46. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01344>.
- [51] N. Kumar, V. Pruthi, Potential applications of ferulic acid from natural sources, *Biotechnol. Reports.* 4 (2014) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.09.002>.
- [52] P. Gallezot, Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1538–1558. <https://doi.org/10.1039/c1cs15147a>.

- [53] S. Thakur, J. Chaudhary, B. Sharma, A. Verma, S. Tamulevicius, V.K. Thakur, Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13 (2018) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.04.013>.
- [54] D. Trache, M.H. Hussin, C.T. Hui Chuin, S. Sabar, M.R.N. Fazita, O.F.A. Taiwo, T.M. Hassan, M.K.M. Haafiz, Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review, *Int. J. Biol. Macromol.* 93 (2016) 789–804. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>.
- [55] S.K. Ramamoorthy, M. Skrifvars, A. Persson, A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers, *Polym. Rev.* 55 (2015) 107–162. <https://doi.org/10.1080/15583724.2014.971124>.
- [56] S. Wang, A. Lu, L. Zhang, Recent advances in regenerated cellulose materials, *Prog. Polym. Sci.* 53 (2016) 169–206. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.003>.
- [57] J.C. Domínguez, M. Oliet, M. V. Alonso, M.A. Gilarranz, F. Rodríguez, Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from *Eucalyptus globulus*, *Ind. Crops Prod.* 27 (2008) 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.006>.
- [58] A. Naseem, S. Tabasum, K.M. Zia, M. Zuber, M. Ali, A. Noreen, Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review, *Int. J. Biol. Macromol.* 93 (2016) 296–313. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030>.
- [59] S. Nanda, M. Gong, H.N. Hunter, A.K. Dalai, I. Gökalp, J.A. Kozinski, An assessment of pinecone gasification in subcritical, near-critical and supercritical water, *Fuel Process. Technol.* 168 (2017) 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.017>.
- [60] S. Nanda, A.K. Dalai, K.K. Pant, I. Gökalp, J.A. Kozinski, An appraisal on biochar functionality and utility in agronomy, *Bioenergy and Biofuels.* (2018) 389–410. <https://doi.org/10.1201/9781351228138-14>.
- [61] R. Azargohar, S. Nanda, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, R. Sutarto, Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass, *Fuel.* 125 (2014) 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.083>.
- [62] A. Mukherjee, J.A. Okolie, A. Abdelrasoul, C. Niu, A.K. Dalai, Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon, *J. Environ. Sci.* 83 (2019) 46–63. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.03.014>.
- [63] R. Azargohar, A.K. Dalai, Biochar as a precursor of activated carbon, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 131 (2006) 762–773. <https://doi.org/10.1385/ABAB:131:1:762>.

- [64] N.A. Fathy, Carbon nanotubes synthesis using carbonization of pretreated rice straw through chemical vapor deposition of camphor, *RSC Adv.* 7 (2017) 28535–28541. <https://doi.org/10.1039/c7ra04882c>.
- [65] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. De Heer, Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications, *Science* 297 (2002) 787–792. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1060928>.
- [66] Y.P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1096–1104. <https://doi.org/10.1021/ar010160v>.
- [67] G. Pagona, G. Mountrichas, G. Rotas, N. Karousis, S. Pispas, N. Tagmatarchis, Properties, applications and functionalisation of carbon nanohorns, *Int. J. Nanotechnol.* 6 (2009) 176–195. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2009.021715>.
- [68] J. Santos, H. Jahangiri, M.A. Bashir, A. Hornung, M. Ouadi, The Upgrading of Bio-Oil from the Intermediate Pyrolysis of Waste Biomass Using Steel Slag as a Catalyst, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 18420–18432. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05536>.
- [69] S. Jha, S. Nanda, B. Acharya, A.K. Dalai, A Review of Thermochemical Conversion of Waste Biomass to Biofuels, *Energies.* 15 (2022) 1–23. <https://doi.org/10.3390/en15176352>.
- [70] H. Namkung, Y.J. Lee, J.H. Park, G.S. Song, J.W. Choi, J.G. Kim, S.J. Park, J.C. Park, H.T. Kim, Y.C. Choi, Influence of herbaceous biomass ash pre-treated by alkali metal leaching on the agglomeration/sintering and corrosion behaviors, *Energy.* 187 (2019) 115950. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115950>.
- [71] G.T. Marangwanda, D.M. Madyira, T.O. Babarinde, Combustion models for biomass: A review, *Energy Reports.* 6 (2020) 664–672. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.11.135>.
- [72] Biomass for Electricity Generation | WBDG - Whole Building Design Guide. <https://www.wbdg.org/resources/biomass-electricity-generation> (accessed March 16, 2023).
- [73] B.M. Jenkins, L.L. Baxter, J. Koppejan, Biomass Combustion, *Thermochem. Process. Biomass Convers. into Fuels, Chem. Power.* (2019) 49–83. <https://doi.org/10.1002/9781119417637.CH3>.
- [74] T.R. Sarker, S. Nanda, A.K. Dalai, V. Meda, A Review of Torrefaction Technology for Upgrading Lignocellulosic Biomass to Solid Biofuels, *Bioenergy Res.* 14 (2021) 645–669. <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10236-2>.

- [75] P. Basu, A.K. Sadhukhan, P. Gupta, S. Rao, A. Dhungana, B. Acharya, An experimental and theoretical investigation on torrefaction of a large wet wood particle, *Bioresour. Technol.* 159 (2014) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.105>.
- [76] W.H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 847–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>.
- [77] B. Acharya, A. Dutta, J. Minaret, Review on comparative study of dry and wet torrefaction, *Sustain. Energy Technol. Assessments.* 12 (2015) 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2015.08.003>.
- [78] G.G. Zaines, K. Soratana, C.L. Harden, A.E. Landis, V. Khanna, Biofuels via Fast Pyrolysis of Perennial Grasses: A Life Cycle Evaluation of Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10007–10018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00129>.
- [79] R. Kumar, V. Strezov, Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 135 (2021) 110152. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110152>.
- [80] A. Singh, S. Nanda, J.F. Guayaquil-Sosa, F. Berruti, Pyrolysis of Miscanthus and characterization of value-added bio-oil and biochar products, *Can. J. Chem. Eng.* 99 (2021) S55–S68. <https://doi.org/10.1002/CJCE.23978>.
- [81] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.
- [82] D.S. Scott, L. Paterson, J. Piskorz, D. Radlein, Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: Rate of cation removal, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 57 (2001) 169–176. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00108-X).
- [83] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 62 (2017) 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.
- [84] J.N. Putro, F.E. Soetaredjo, S.Y. Lin, Y.H. Ju, S. Ismadji, Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals, *RSC Adv.* 6 (2016) 46834–46852. <https://doi.org/10.1039/c6ra09851g>.
- [85] H. Xu, B. Li, X. Mu, Review of Alkali-Based Pretreatment to Enhance Enzymatic Saccharification for Lignocellulosic Biomass Conversion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8691–8705. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01907>.

- [86] M.T. Holtzapple, J.E. Lundeen, R. Sturgis, J.E. Lewis, B.E. Dale, Pretreatment of lignocellulosic municipal solid waste by ammonia fiber explosion (AFEX), *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34–35 (1992) 5–21. <https://doi.org/10.1007/BF02920530/METRICS>.
- [87] F. Teymouri, L. Laureano-Perez, H. Alizadeh, B.E. Dale, Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 2014–2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.016>.
- [88] R. Roy, M.S. Rahman, D.E. Raynie, Recent advances of greener pretreatment technologies of lignocellulose, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 3 (2020) 100035. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100035>.
- [89] K.R. Cummer, R.C. Brown, Ancillary equipment for biomass gasification, *Biomass and Bioenergy.* 23 (2002) 113–128. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00038-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00038-7).
- [90] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3713–3729. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>.
- [91] M. Garcia-Perez, J. Shen, X.S. Wang, C.Z. Li, Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.012>.
- [92] B. Balagurumurthy, V. Srivastava, Vinit, J. Kumar, B. Biswas, R. Singh, P. Gupta, K.L.N.S. Kumar, R. Singh, T. Bhaskar, Value addition to rice straw through pyrolysis in hydrogen and nitrogen environments, *Bioresour. Technol.* 188 (2015) 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.027>.
- [93] S. Al Arni, Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel, *Renew. Energy.* 124 (2018) 197–201. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>.
- [94] M. Tripathi, J.N. Sahu, P. Ganesan, Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55 (2016) 467–481. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.122>.
- [95] A. Demirbaş, G. Arin, An Overview of Biomass Pyrolysis, *Energy Sources.* 24 (2010) 471–482. <https://doi.org/10.1080/00908310252889979>.
- [96] V. Sukumar, V. Manieniyam, S. Sivaprakasam, Bio oil production from biomass using pyrolysis and upgrading - A review, *Int. J. ChemTech Res.* 8 (2015) 196–206.
- [97] A. V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy.* 38 (2012) 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.

- [98] J. Akhtar, N. Saidina Amin, A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5101–5109. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>.
- [99] P. Madhu, H. Kanagasabapathy, I.N. Manickam, Flash pyrolysis of palmyra palm (*Borassus flabellifer*) using an electrically heated fluidized bed reactor, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 38 (2016) 1699–1705. <https://doi.org/10.1080/15567036.2014.956192>.
- [100] T. Cornelissen, J. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs, R. Carleer, Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value, *Fuel*. 87 (2008) 1031–1041. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.019>.
- [101] V. Dhyani, T. Bhaskar, A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renew. Energy*. 129 (2018) 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.
- [102] M. He, B. Xiao, S. Liu, Z. Hu, X. Guo, S. Luo, F. Yang, Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 87 (2010) 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.11.005>.
- [103] Y. Fernández, J.A. Menéndez, Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 91 (2011) 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.03.010>.
- [104] M.K. Bahng, C. Mukarakate, D.J. Robichaud, M.R. Nimlos, Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review, *Anal. Chim. Acta*. 651 (2009) 117–138. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.08.016>.
- [105] D. Meier, O. Faix, State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - A review, *Bioresour. Technol.* 68 (1999) 71–77. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00086-8).
- [106] A. Pattiya, J.O. Titiloye, A. V. Bridgwater, Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 81 (2008) 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.002>.
- [107] S. Papari, K. Hawboldt, R. Helleur, Production and Characterization of Pyrolysis Oil from Sawmill Residues in an Auger Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1920–1925. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04405>.
- [108] Y. Fan, W. Zhao, S. Shao, Y. Cai, Y. Chen, L. Jin, Promotion of the vapors from biomass vacuum pyrolysis for biofuels under Non-thermal Plasma Synergistic Catalysis (NPSC) system, *Energy*. 142 (2018) 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.060>.

- [109] J. Ma, B. Su, G. Wen, Q. Yang, Q. Ren, Y. Yang, H. Xing, Pyrolysis of pulverized coal to acetylene in magnetically rotating hydrogen plasma reactor, *Fuel Process. Technol.* 167 (2017) 721–729. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.022>.
- [110] K. Zeng, G. Flamant, D. Gauthier, E. Guillot, Solar Pyrolysis of Wood in a Lab-scale Solar Reactor: Influence of Temperature and Sweep Gas Flow Rate on Products Distribution, *Energy Procedia.* 69 (2015) 1849–1858. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.163>.
- [111] G. Chen, J. Andries, H. Spliethoff, Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production, *Energy Convers. Manag.* 44 (2003) 2289–2296. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00254-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00254-6).
- [112] R.H. Venderbosch, A Critical View on Catalytic Pyrolysis of Biomass, *ChemSusChem.* 8 (2015) 1306–1316. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201500115>.
- [113] K. Lisa, R.J. French, K.A. Orton, M.M. Yung, D.K. Johnson, J. Ten Dam, M.J. Watson, M.R. Nimlos, In Situ and ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System, *Energy and Fuels.* 30 (2016) 2144–2157. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02165>.
- [114] S.B. Kabakçı, Ş. Hacıbektaşoğlu, S.B. Kabakçı, Ş. Hacıbektaşoğlu, Catalytic Pyrolysis of Biomass, *Pyrolysis.* (2017). <https://doi.org/10.5772/67569>.
- [115] L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi, The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size, *Cryst. Res. Technol.* 43 (2008) 1300–1306. <https://doi.org/10.1002/CRAT.200800149>.
- [116] D.J. Mihalcik, C.A. Mullen, A.A. Boateng, Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 92 (2011) 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.06.001>.
- [117] X. He, Z. Liu, W. Niu, L. Yang, T. Zhou, D. Qin, Z. Niu, Q. Yuan, Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of gas and biochar obtained from pyrolysis of crop residues, *Energy.* 143 (2018) 746–756. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.062>.
- [118] D. Chen, Y. Li, K. Cen, M. Luo, H. Li, B. Lu, Pyrolysis polygeneration of poplar wood: Effect of heating rate and pyrolysis temperature, *Bioresour. Technol.* 218 (2016) 780–788. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.049>.
- [119] A. V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 (2000) 1–73. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6).
- [120] F.L. Aquino, S.C. Capareda, C.B. Parnell, Elucidating the Solid, Liquid, and Gaseous Products from Batch Pyrolysis of Cotton Gin Trash, *Trans. ASABE.* 53 (2010) 651–658. <https://doi.org/10.13031/2013.30056>.

- [121] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. 3rd Edition, Academic Press, Elsevier. (2018).
- [122] R. Zanzi, K. Sjöström, E. Björnbom, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, Biomass and Bioenergy. 23 (2002) 357–366. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00061-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00061-2).
- [123] A.A. Zabaniotou, A.J. Karabelas, The Evritania (Greece) demonstration plant of biomass pyrolysis, Biomass and Bioenergy. 16 (1999) 431–445. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00004-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00004-5).
- [124] A.R.K. Gollakota, N. Kishore, S. Gu, A review on hydrothermal liquefaction of biomass, Renew. Sustain. Energy Rev. 81 (2018) 1378–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>.
- [125] Y. Hu, S. Feng, A. Bassi, C. (Charles) Xu, Improvement in bio-crude yield and quality through co-liquefaction of algal biomass and sawdust in ethanol-water mixed solvent and recycling of the aqueous by-product as a reaction medium, Energy Convers. Manag. 171 (2018) 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.023>.
- [126] J.P. Makwana, J. Pandey, G. Mishra, Improving the properties of producer gas using high temperature gasification of rice husk in a pilot scale fluidized bed gasifier (FBG), Renew. Energy. 130 (2019) 943–951. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.011>.
- [127] G. Centi, S. Perathoner, Chemistry and energy beyond fossil fuels. A perspective view on the role of syngas from waste sources, Catal. Today. 342 (2020) 4–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.003>.
- [128] R.G. dos Santos, A.C. Alencar, Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 18114–18132. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133>.
- [129] M. Pecchi, M. Baratieri, Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 105 (2019) 462–475. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.003>.
- [130] N.M. Nguyen, F. Alobaid, P. Dieringer, B. Epple, Biomass-based chemical looping gasification: Overview and recent developments, Appl. Sci. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11157069>.
- [131] P.V. Gopirajan, K.P. Gopinath, G. Sivaranjani, J. Arun, Optimization of hydrothermal gasification process through machine learning approach: Experimental conditions, product yield and pollution, J. Clean. Prod. 306 (2021) 127302. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127302>.

- [132] D. Singh, D. Sharma, S.L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma, A. Jhalani, A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel, *Fuel*. 262 (2020) 116553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>.
- [133] S. Rezania, B. Oryani, J. Park, B. Hashemi, K.K. Yadav, E.E. Kwon, J. Hur, J. Cho, Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications, *Energy Convers. Manag.* 201 (2019) 112155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112155>.
- [134] M.R. Avhad, J.M. Marchetti, A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 696–718. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.038>.
- [135] V.B. Veljković, I.B. Banković-Ilić, O.S. Stamenković, Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49 (2015) 500–516. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.097>.
- [136] M. Jayakumar, N. Karmegam, M.P. Gundupalli, K. Bizuneh Gebeyehu, B. Tessema Asfaw, S.W. Chang, B. Ravindran, M. Kumar Awasthi, Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review, *Bioresour. Technol.* 331 (2021) 125054. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125054>.
- [137] A. Canet, K. Bonet-Ragel, M.D. Benaiges, F. Valero, Lipase-catalysed transesterification: Viewpoint of the mechanism and influence of free fatty acids, *Biomass and Bioenergy*. 85 (2016) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.021>.
- [138] K. Pikula, A. Zakharenko, A. Stratidakis, M. Razgonova, A. Nosyrev, Y. Mezhuev, A. Tsatsakis, K. Golokhvast, The advances and limitations in biodiesel production: feedstocks, oil extraction methods, production, and environmental life cycle assessment, *Green Chem. Lett. Rev.* 13 (2020) 11–30. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1829099>.
- [139] S. Nanda, A.K. Dalai, F. Berruti, J.A. Kozinski, Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials, *Waste and Biomass Valorization*. 7 (2016) 201–235. <https://doi.org/10.1007/S12649-015-9459-Z>.
- [140] M. Bartoli, M. Giorcelli, P. Jagdale, M. Rovere, A. Tagliaferro, A review of non-soil biochar applications, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–35. <https://doi.org/10.3390/ma13020261>.
- [141] N.L. Panwar, A. Pawar, B.L. Salvi, Comprehensive review on production and utilization of biochar, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0172-6>.

- [142] K. Kang, S. Nanda, Y. Hu, Current trends in biochar application for catalytic conversion of biomass to biofuels, *Catal. Today*. 404 (2022) 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.06.033>.
- [143] M. Salimi, F. Safari, A. Tavasoli, A. Shakeri, Hydrothermal gasification of different agricultural wastes in supercritical water media for hydrogen production: a comparative study, *Int. J. Ind. Chem.* 7 (2016) 277–285. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0091-y>.
- [144] Y. Shen, S. Yu, R. Yuan, P. Wang, Biomass pyrolysis with alkaline-earth-metal additive for co-production of bio-oil and biochar-based soil amendment, *Sci. Total Environ.* 743 (2020) 140760. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140760>.
- [145] Z. Zhang, Z. Zhu, B. Shen, L. Liu, Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review, *Energy*. 171 (2019) 581–598. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035>.
- [146] R. Chand, V. Babu Borugadda, M. Qiu, A.K. Dalai, Evaluating the potential for bio-fuel upgrading: A comprehensive analysis of bio-crude and bio-residue from hydrothermal liquefaction of agricultural biomass, *Appl. Energy*. 254 (2019) 113679. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113679>.
- [147] M. Saber, B. Nakhshiniev, K. Yoshikawa, A review of production and upgrading of algal bio-oil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 918–930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>.
- [148] M.K. Enamala, S. Enamala, M. Chavali, J. Donepudi, R. Yadavalli, B. Kolapalli, T.V. Aradhyula, J. Velpuri, C. Kuppam, Production of biofuels from microalgae - A review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 49–68. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.012>.
- [149] T. Zhang, D. Cao, X. Feng, J. Zhu, X. Lu, L. Mu, H. Qian, Machine learning prediction of bio-oil characteristics quantitatively relating to biomass compositions and pyrolysis conditions, *Fuel*. 312 (2022) 122812. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122812>.
- [150] E. Salehi, J. Abedi, T. Harding, Bio-oil from sawdust: Effect of operating parameters on the yield and quality of pyrolysis products, *Energy and Fuels*. 25 (2011) 4145–4154. <https://doi.org/10.1021/ef200688y>.
- [151] S. Gupta, G.K. Gupta, M.K. Mondal, Slow pyrolysis of chemically treated walnut shell for valuable products: Effect of process parameters and in-depth product analysis, *Energy*. 181 (2019) 665–676. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.214>.

- [152] Q. Lu, W.Z. Li, X.F. Zhu, Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 1376–1383. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>.
- [153] M.W. Nolte, B.H. Shanks, A Perspective on Catalytic Strategies for Deoxygenation in Biomass Pyrolysis, *Energy Technol.* 5 (2017) 7–18. <https://doi.org/10.1002/ente.201600096>.
- [154] W.J. Liu, H.Q. Yu, Thermochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass into Mass-Produced Fuels: Emerging Technology Progress and Environmental Sustainability Evaluation, *ACS Environ. Au.* 2 (2022) 98–114. <https://doi.org/10.1021/acsenvironau.1c00025>.
- [155] T.E. Lister, L.A. Diaz, M.A. Lilga, A.B. Padmaperuma, Y. Lin, V.M. Palakkal, C.G. Arges, Low-Temperature Electrochemical Upgrading of Bio-oils Using Polymer Electrolyte Membranes, *Energy and Fuels.* 32 (2018) 5944–5950. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00134>.
- [156] A. Mosallanejad, H. Taghvaei, S.M. Mirsoleimani-azizi, A. Mohammadi, M.R. Rahimpour, Plasma upgrading of 4methylanisole: A novel approach for hydrodeoxygenation of bio oil without using a hydrogen source, *Chem. Eng. Res. Des.* 121 (2017) 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.011>.
- [157] M.A. Adnan, Q. Xiong, O. Muraza, M.M. Hossain, Gasification of wet microalgae to produce H<sub>2</sub>-rich syngas and electricity: A thermodynamic study considering exergy analysis, *Renew. Energy.* 147 (2020) 2195–2205. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.027>.
- [158] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 15072–15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- [159] M.W. Tian, H.C. Yuen, S.R. Yan, W.L. Huang, The multiple selections of fostering applications of hydrogen energy by integrating economic and industrial evaluation of different regions, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 29390–29398. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.089>.
- [160] S.S. Alam, P.R. Churkunti, C. Depcik, Comparison of waste plastic fuel, waste cooking oil biodiesel, and ultra-low sulfur diesel using a Well-to-Exhaust framework, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19 (2022) 5857–5876. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03552-3>.
- [161] M.E. Brown, Reaction kinetics from thermal analysis, *Introd. to Therm. Anal.* (1988) 127–151. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-1219-9\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1219-9_13).

- [162] P.L. King, V.M. Wheeler, C.J. Renggli, A.B. Palm, S.A. Wilson, A.L. Harrison, B. Morgan, H. Nekvasil, U. Troitzsch, T. Mernagh, L. Yue, A. Bayon, N.J. DiFrancesco, R. Baile, P. Kreider, W. Lipiński, *Gas–Solid Reactions: Theory, Experiments and Case Studies Relevant to Earth and Planetary Processes*, *Rev. Mineral. Geochemistry*. 84 (2018) 1–56. <https://doi.org/10.2138/RMG.2018.84.1>.
- [163] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*, *Thermochim. Acta*. 520 (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [164] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, P.E. Sánchez-Jiménez, *Combined kinetic analysis of solid-state reactions: A powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism*, *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 12456–12462. <https://doi.org/10.1021/jp064792g>.
- [165] P.J. Skrdla, *Use of coupled rate equations to describe nucleation-and-branching rate-limited solid-state processes*, *J. Phys. Chem. A*. 108 (2004) 6709–6712. <https://doi.org/10.1021/jp0487758>.
- [166] C. Font Palma, *Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review*, *Appl. Energy*. 111 (2013) 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.082>.
- [167] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Kinetics in solids*, 48 (2003) 125–149. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.PHYSCHEM.48.1.125>.
- [168] A. Khawam, D.R. Flanagan, *Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals*, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 17315–17328. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>.
- [169] S. Maitra, N. Bandyopadhyay, S. Das, A.J. Pal, J. Pramanik, *Non-Isothermal Decomposition Kinetics of Alkaline Earth Metal Carbonates*, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1299–1303. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2007.01607.X>.
- [170] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, *Kinetics of the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub> in Co<sub>2</sub> and some observations on the kinetic compensation effect*, *Thermochim. Acta*. 14 (1976) 255–261. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(76\)85002-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)85002-2).
- [171] A. Hayyan, M.K. Hadj-Kali, M.Z.M. Salleh, M.A. Hashim, S.R. Rubaidi, M. Hayyan, M.Y. Zulkifli, S.N. Rashid, M.E.S. Mirghani, E. Ali, W.J. Basirun, *Characterization of tetraethylene glycol-based deep eutectic solvents and their potential application for dissolving unsaturated fatty acids*, *J. Mol. Liq.* 312 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113284>.

- [172] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi, Chapter 1: An Introduction to Nanotechnology, *Interface Sci. Technol.* 28 (2019) 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>.
- [173] N. Sbirrazzuoli, Interpretation and Physical Meaning of Kinetic Parameters Obtained from Isoconversional Kinetic Analysis of Polymers, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/POLYM12061280>.
- [174] E. Moukhina, Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 1203–1214. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2406-3>.
- [175] M. Pijolat, L. Favergeon, Kinetics and Mechanisms of Solid-Gas Reactions, *Handb. Therm. Anal. Calorim.* 6 (2018) 173–212. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00011-5>.
- [176] E. Urbanovici, C. Popescu, E. Segal, Improved Iterative Version of the Coats-Redfern Method to Evaluate Non-Isothermal Kinetic Parameters, *J. Therm. Anal. Calorim.* 1999 583. 58 (1999) 683–700. <https://doi.org/10.1023/A:1010125132669>.
- [177] S. Maitra, N. Chakrabarty, J. Pramanik, Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method, *Cerâmica*. 54 (2008) 268–272. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000300001>.
- [178] K.N. Ninan, K. Krishnan, V.N. Krishnamurthy, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of insitu generated calcium carbonate, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1533–1543. <https://doi.org/10.1007/BF01913486/METRICS>.
- [179] S. Vyazovkin, C.A. Wight, Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochim. Acta.* 340–341 (1999) 53–68. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1).
- [180] J.P. Sanders, P.K. Gallagher, Kinetic analyses using simultaneous TG/DSC measurements: Part I: decomposition of calcium carbonate in argon, *Thermochim. Acta.* 388 (2002) 115–128. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00032-1).
- [181] T. Liavitskaya, S. Vyazovkin, Delving into the Kinetics of Reversible Thermal Decomposition of Solids Measured on Heating and Cooling, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 15392–15401. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05066>.
- [182] OzawaTakeo, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *BCSJ.* 38 (1965) 1881–1886. <https://doi.org/10.1246/BCSJ.38.1881>.
- [183] R. Xiao, W. Yang, X. Cong, K. Dong, J. Xu, D. Wang, X. Yang, Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis, *Energy*. 201 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117537>.
- [184] C.N. Arenas, M.V. Navarro, J.D. Martínez, Pyrolysis kinetics of biomass wastes using

- isoconversional methods and the distributed activation energy model, *Bioresour. Technol.* 288 (2019) 121485. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121485>.
- [185] J. Cai, W. Wu, R. Liu, G.W. Huber, A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Green Chem.* 15 (2013) 1331–1340. <https://doi.org/10.1039/c3gc36958g>.
- [186] J. Cai, T. Li, R. Liu, A critical study of the Miura-Maki integral method for the estimation of the kinetic parameters of the distributed activation energy model, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3894–3899. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.110>.
- [187] T. Sonobe, N. Worasuwannarak, Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, *Fuel.* 87 (2008) 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.004>.
- [188] K. Miura, A New and Simple Method to Estimate  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data, *Energy and Fuels.* 9 (1995) 302–307. <https://doi.org/10.1021/ef00050a014>.
- [189] S. Munir, S.S. Daood, W. Nimmo, A.M. Cunliffe, B.M. Gibbs, Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 1413–1418. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.065>.
- [190] J.A. Jergins, A thermodynamic approach to the kinetics of reversible gas-solid reactions: The calcium carbonate system, (2008).
- [191] D. Özçimen, F. Karaosmanoğlu, Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, *Renew. Energy.* 29 (2004) 779–787. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2003.09.006>.
- [192] E. Marguá, M. Resano, I. Queralt, A sustainable and simple energy dispersive X-ray fluorescence method for sulfur determination at trace levels in biodiesel samples via formation of biodiesel spots on a suitable solid support, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 156 (2019) 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.04.003>.
- [193] J.Y. Park, J.K. Kim, C.H. Oh, J.W. Park, E.E. Kwon, Production of bio-oil from fast pyrolysis of biomass using a pilot-scale circulating fluidized bed reactor and its characterization, *J. Environ. Manage.* 234 (2019) 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.104>.
- [194] C. Michailof, T. Sfetsas, S. Stefanidis, K. Kalogiannis, G. Theodoridis, A. Lappas, Quantitative and qualitative analysis of hemicellulose, cellulose and lignin bio-oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1369 (2014) 147–160. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.10.020>.

- [195] C. Tessini, M. Vega, N. Müller, L. Bustamante, D. von Baer, A. Berg, C. Mardones, High performance thin layer chromatography determination of cellobiosan and levoglucosan in bio-oil obtained by fast pyrolysis of sawdust, *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 3811–3815. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.037>.
- [196] A.E. Harman-Ware, J.R. Ferrell, Methods and Challenges in the Determination of Molecular Weight Metrics of Bio-oils, *Energy and Fuels.* 32 (2018) 8905–8920. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02113>.
- [197] Y. Lu, D. Li, X. Huang, D. Picard, R. Mollaabbasi, T. Ollevier, H. Alamdari, Synthesis and Characterization of Bio-pitch from Bio-oil, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 11772–11782. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03903>.
- [198] S.A. Jourabchi, S. Gan, H.K. Ng, Comparison of conventional and fast pyrolysis for the production of *Jatropha curcas* bio-oil, *Appl. Therm. Eng.* 99 (2016) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.045>.
- [199] M. Gholizadeh, X. Hu, Q. Liu, A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 114 (2019) 109313. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109313>.
- [200] L. Wu, X. Hu, D. Mourant, Y. Wang, C. Kelly, M. Garcia-Perez, M. He, C.Z. Li, Quantification of strong and weak acidities in bio-oil via non-aqueous potentiometric titration, *Fuel.* 115 (2014) 652–657. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.092>.
- [201] A. Oasmaa, B. Van De Beld, P. Saari, D.C. Elliott, Y. Solantausta, Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass, *Energy and Fuels.* 29 (2015) 2471–2484. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00026>.
- [202] A.D.R. Pinho, M.B.B. De Almeida, F.L. Mendes, V.L. Ximenes, L.C. Casavechia, Co-processing raw bio-oil and gasoil in an FCC Unit, *Fuel Process. Technol.* 131 (2015) 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.008>.
- [203] A. Dimitriadis, L.P. Chrysikou, G. Meletidis, G. Terzis, M. Auersvald, D. Kubička, S. Bezergianni, Bio-based refinery intermediate production via hydrodeoxygenation of fast pyrolysis bio-oil, *Renew. Energy.* 168 (2021) 593–605. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.047>.
- [204] D.A. Kamel, H.A. Farag, N.K. Amin, Y.O. Fouad, Biodiesel synthesis from non-edible oils by transesterification using the activated carbon as heterogeneous catalyst, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14 (2017) 785–794. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1184-z>.
- [205] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang, Effects of torrefaction on the pyrolysis behavior and bio-oil properties of rice husk by using TG-FTIR and Py-GC/MS, *Energy and Fuels.* 28 (2014) 5857–5863. <https://doi.org/10.1021/ef501189p>.

- [206] T.A. Lestander, L. Sandström, H. Wiinikka, O.G.W. Öhrman, M. Thyrel, Characterization of fast pyrolysis bio-oil properties by near-infrared spectroscopic data, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 133 (2018) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.009>.
- [207] K. Açıklın, F. Karaca, Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 125 (2017) 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.018>.
- [208] T. Imam, S. Capareda, Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 93 (2012) 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.010>.
- [209] A. Enders, K. Hanley, T. Whitman, S. Joseph, J. Lehmann, Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance, *Bioresour. Technol.* 114 (2012) 644–653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.022>.
- [210] Y. Shen, J.L. Linville, M. Urgun-Demirtas, R.P. Schoene, S.W. Snyder, Producing pipeline-quality biomethane via anaerobic digestion of sludge amended with corn stover biochar with in-situ CO<sub>2</sub> removal, *Appl. Energy*. 158 (2015) 300–309. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.016>.
- [211] L. Leng, S. Xu, R. Liu, T. Yu, X. Zhuo, S. Leng, Q. Xiong, H. Huang, Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview, *Bioresour. Technol.* 298 (2020) 122286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122286>.
- [212] F.R. Amin, Y. Huang, Y. He, R. Zhang, G. Liu, C. Chen, Biochar applications and modern techniques for characterization, *Clean Technol. Environ. Policy*. 18 (2016) 1457–1473. <https://doi.org/10.1007/s10098-016-1218-8>.
- [213] S. Yoo, S.S. Kelley, D.C. Tilotta, S. Park, Structural Characterization of Loblolly Pine Derived Biochar by X-ray Diffraction and Electron Energy Loss Spectroscopy, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 2621–2629. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04119>.
- [214] L. Leng, Q. Xiong, L. Yang, H. Li, Y. Zhou, W. Zhang, S. Jiang, H. Li, H. Huang, An overview on engineering the surface area and porosity of biochar, *Sci. Total Environ.* 763 (2021) 144204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204>.
- [215] X. Ma, B. Zhou, A. Budai, A. Jeng, X. Hao, D. Wei, Y. Zhang, D. Rasse, Study of Biochar Properties by Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX), *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 47 (2016) 593–601. <https://doi.org/10.1080/00103624.2016.1146742>.
- [216] P. Shivaram, Y.K. Leong, H. Yang, D.K. Zhang, Flow and yield stress behaviour of ultrafine Mallee biochar slurry fuels: The effect of particle size distribution and additives, *Fuel*. 104 (2013) 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.015>.

- [217] Y. Yue, C. Shen, Y. Ge, Biochar accelerates the removal of tetracyclines and their intermediates by altering soil properties, *J. Hazard. Mater.* 380 (2019) 120821. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120821>.
- [218] J. Park, S. Yoo, K.H. Lim, O.J. Rojas, M.A. Hubbe, S. Park, Impact of oxidative carbonization on structure development of loblolly pine-derived biochar investigated by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 96 (2019) 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.05.001>.
- [219] N. Hagemann, S. Joseph, H.P. Schmidt, C.I. Kammann, J. Harter, T. Borch, R.B. Young, K. Varga, S. Taherymoosavi, K.W. Elliott, A. McKenna, M. Albu, C. Mayrhofer, M. Obst, P. Conte, A. Dieguez-Alonso, S. Orsetti, E. Subdiaga, S. Behrens, A. Kappler, Organic coating on biochar explains its nutrient retention and stimulation of soil fertility, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01123-0>.
- [220] R.B. Fidel, D.A. Laird, M.L. Thompson, M. Lawrinenko, Characterization and quantification of biochar alkalinity, *Chemosphere.* 167 (2017) 367–373. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.09.151>.
- [221] H. Kumar, M. Patel, D. Mohan, Simplified Batch and Fixed-Bed Design System for Efficient and Sustainable Fluoride Removal from Water Using Slow Pyrolyzed Okra Stem and Black Gram Straw Biochars, *ACS Omega.* 4 (2019) 19513–19525. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00877>.
- [222] R. Yin, R. Liu, Y. Mei, W. Fei, X. Sun, Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers, *Fuel.* 112 (2013) 96–104. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2013.04.090>.
- [223] F. Nsafu, F.X. Collard, M. Carrier, J.F. Görgens, J.H. Knoetze, Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis - Thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry method, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 116 (2015) 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.002>.
- [224] R. Liu, G. Liu, B. Yousaf, Z. Niu, Q. Abbas, Novel investigation of pyrolysis mechanisms and kinetics for functional groups in biomass matrix, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 153 (2022) 111761. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111761>.
- [225] Y. Du, X. Jiang, X. Ma, X. Liu, G. Lv, Y. Jin, F. Wang, Y. Chi, J. Yan, Pyrolysis Product Evolution Characteristics of Bio-Ferment Residue Using Thermogravimetric Analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Mass Spectrometry, *J. Appl. Spectrosc.* 81 (2015) 1073–1077. <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0054-7>.
- [226] S. Link, S. Arvelakis, H. Spliethoff, P. De Waard, A. Samoson, Investigation of biomass and chars obtained from pyrolysis of different biomasses with solid-state <sup>13</sup>C and <sup>23</sup>Na nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Energy and Fuels.* 22 (2008) 3523–3530. <https://doi.org/10.1021/ef800305g>.

- [227] G. Jie, L. Ying-Shun, L. Mai-Xi, Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 83 (2008) 185–189. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2008.08.007>.
- [228] M. Yuvaraj, M. Pandiyan, P. Gayathri, Role of Legumes in Improving Soil Fertility Status, in: *Legum. Crop. - Prospect. Prod. Uses*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.93247>.
- [229] M.J. Feria, F. López, J.C. García, A. Pérez, M.A.M. Zamudio, A. Alfaro, Valorization of *Leucaena leucocephala* for energy and chemicals from autohydrolysis, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 2224–2233. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.038>.
- [230] J.M. Loaiza, F. López, M.T. García, J.C. García, M.J. Díaz, Biomass valorization by using a sequence of acid hydrolysis and pyrolysis processes. Application to *Leucaena leucocephala*, *Fuel*. 203 (2017) 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.135>.
- [231] K.A. Conrad, R.C. Dalal, S.A. Dalzell, D.E. Allen, N.W. Menzies, The sequestration and turnover of soil organic carbon in subtropical leucaena-grass pastures, *Agric. Ecosyst. Environ.* 248 (2017) 38–47. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2017.07.020>.
- [232] J. Gusha, T. Chiuta, S. Katsande, P.I. Zvinorova, S.M. Kagande, J. Gusha, T. Chiuta, S. Katsande, P.I. Zvinorova, S.M. Kagande, Performance of cattle reared on rangelands supplemented with farm-formulated diets during the dry season in Zimbabwe, *Anim. Prod. Sci.* 57 (2016) 1163–1169. <https://doi.org/10.1071/AN15900>.
- [233] J. Giuntoli, A. Agostini, R. Edwards, L. Marelli, Solid and gaseous bioenergy pathways: input values and GHG emissions. Calculated according to the methodology set in COM(2016) 767, Publications Office (2017). <https://doi.org/10.2790/27486>.
- [234] L.C. Snook, Tagasaste (tree lucerne) *Chamaecytisus palmensis*: a shrub with high potential as a productive fodder crop [Western Australia], (1982). <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=AU19840088320> (accessed March 18, 2023).
- [235] R.J. Townsend, J.E. Radcliffe, Tagasaste forage production systems, *New Zeal. J. Agric. Res.* 33 (1990) 627–634. <https://doi.org/10.1080/00288233.1990.10428467>.
- [236] R. Wocheşl nder, R.J. Harper, S.R. Sochacki, P.R. Ward, C. Revell, Tagasaste (*Cytisus proliferus* Link.) reforestation as an option for carbon mitigation in dryland farming systems, *Ecol. Eng.* 97 (2016) 610–618. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.039>.

- [237] E.C. Lefroy, J.S. Pate, R.J. Stirzaker, Growth, water use efficiency, and adaptive features of the tree legume tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* Link.) on deep sands in south-western Australia, *Aust. J. Agric. Res.* 52 (2001) 221–234. <https://doi.org/10.1071/AR00036>.
- [238] R.J. Kaitho, N.N. Umunna, I. V. Nsahlai, S. Tammanga, J. Van Bruchem, Effect of feeding graded levels of *Leucaena leucocephala*, *Leucaena pallida*, *Sesbania sesban* and *Chamaecytisus palmensis* supplements to teff straw given to Ethiopian highland sheep, *Anim. Feed Sci. Technol.* 72 (1998) 355–366. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(97\)00159-4](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(97)00159-4).
- [239] A.K. Abadi Ghadim, Water repellency: A whole-farm bio-economic perspective, *J. Hydrol.* 231–232 (2000) 396–405. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00211-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00211-0).
- [240] E.C. Lefroy, J.S. Pate, R.J. Stirzaker, Growth, water use efficiency, and adaptive features of the tree legume tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* link.) on deep sands in south-western Australia, *Aust. J. Agric. Res.* 52 (2001) 221–234. <https://doi.org/10.1071/AR00036>.
- [241] E.C. Lefroy, R.J. Stirzaker, J.S. Pate, The influence of tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* Link.) trees on the water balance of an alley cropping system on deep sand in south-western Australia, *Aust. J. Agric. Res.* 52 (2001) 235–246. <https://doi.org/10.1071/AR00035>.
- [242] M.J. Unkovich, J.S. Pate, E.C. Lefroy, D.J. Arthur, Nitrogen isotope fractionation in the fodder tree legume tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) and assessment of N<sub>2</sub> fixation inputs in deep sandy soils of Western Australia, *Aust. J. Plant Physiol.* 27 (2000) 921–929. <https://doi.org/10.1071/PP99201>.
- [243] J.A. González, Estudio de Tagasaste en el suroeste de España (Huelva), Diput. Huelva. (2000).
- [244] M. Monjardino, D. Revell, D.J. Pannell, The potential contribution of forage shrubs to economic returns and environmental management in Australian dryland agricultural systems, *Agric. Syst.* 103 (2010) 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2009.12.007>.
- [245] D.J. Pannell, M.A. Ewing, Managing secondary dryland salinity: Options and challenges, *Agric. Water Manag.* 80 (2006) 41–56. <https://doi.org/10.1016/J.AGWAT.2005.07.003>.
- [246] L.C. Snook, Tagasaste: a productive browse shrub for sustainable agriculture, Agrovision, Mansfield, Australia (1995) 132p.
- [247] C.J. Webb, J.E. Shand, Reproductive biology of tree lucerne (*Chamaecytisus palmensis*, Leguminosae), *New Zeal. J. Bot.* 23 (1985) 597–606. <https://doi.org/10.1080/0028825X.1985.10434230>.

- [248] R.J. Townsend, J.E. Radcliffe, Establishment and management of tagasaste, *Proc. New Zeal. Grassl. Assoc.* 48 (1987) 109–113. <https://doi.org/10.33584/jnzg.1987.48.1794>.
- [249] M.P. y A. Falcón, Palatabilidad para caprino de cuatro taxa infraespecíficos de “*Chamaecytisus proliferus*” (L.fil.) Link (tagasaste y escobones), *Los Pastos Extensivos: Prod. Conserv.* (1997) 301–307. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=8576654> (accessed March 23, 2023).
- [250] A.B. Cisneros, J.G. Moglia, *Prosopis alba*, alternativa sustentable para zonas áridas y semiáridas, *Los Bosques Actuales Del Chaco Semiárido Argentino Ecoanatomía y Biodivers. Una Mirada Posit.* (2017) 231–248.
- [251] J.A. Alvarez, P.E. Villagra, R. Villalba, G. Debandi, Effects of the pruning intensity and tree size on multi-stemmed *Prosopis flexuosa* trees in the Central Monte, Argentina, *For. Ecol. Manage.* 310 (2013) 857–864. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2013.09.033>.
- [252] M. V. Aldrich, J.T. Ellzey, J.R. Peralta-Video, J.H. Gonzalez, J.L. Gardea-Torresdey, Lead Uptake and the Effects of EDTA on Lead-Tissue Concentrations in the Desert Species Mesquite (*Prosopis* spp.), *Int. J. Phytoremediation.* 6 (2010) 195–207. <https://doi.org/10.1080/16226510490496357>.
- [253] W.H. Sun, J.B. Lo, F.M. Robert, C. Ray, C.S. Tang, Phytoremediation of petroleum hydrocarbons in tropical coastal soils: I. Selection of promising woody plants, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 11 (2004) 260–266. <https://doi.org/10.1007/BF02979634>.
- [254] P. Senthilkumar, W.S. Prince, S. Sivakumar, C. V. Subbhuraam, *Prosopis juliflora* - A green solution to decontaminate heavy metal (Cu and Cd) contaminated soils, *Chemosphere.* 60 (2005) 1493–1496. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.022>.
- [255] U.N. Rai, K. Pandey, S. Sinha, A. Singh, R. Saxena, D.K. Gupta, Revegetating fly ash landfills with *Prosopis juliflora* L.: Impact of different amendments and *Rhizobium* inoculation, *Environ. Int.* 30 (2004) 293–300. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00179-X).
- [256] FAO, Soil carbon sequestration for improved land management, 2001.
- [257] F.R. Kwesiga, S. Franzel, F. Place, D. Phiri, C.P. Simwanza, *Sesbania sesban* improved fallows in eastern Zambia: Their inception, development and farmer enthusiasm, *Agrofor. Syst.* 47 (1999) 49–66. <https://doi.org/10.1023/A:1006256323647>.
- [258] M.Z. Zayed, S.M.A. Sallam, N.D. Shetta, Review article on *Leucaena Leucocephala* as one of the miracle timber trees, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 10 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.22159/IJPPS.2018V10I1.18250>.

- [259] K.A. Conrad, R.C. Dalal, S.A. Dalzell, D.E. Allen, R. Fujinuma, N.W. Menzies, Soil nitrogen status and turnover in subtropical leucaena-grass pastures as quantified by  $\delta^{15}\text{N}$  natural abundance, *Geoderma*. 313 (2018) 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.029>.
- [260] P.P. Adhikary, H.C. Hombegowda, D. Barman, P. Jakhar, M. Madhu, Soil erosion control and carbon sequestration in shifting cultivated degraded highlands of eastern India: performance of two contour hedgerow systems, *Agrofor. Syst.* 91 (2017) 757–771. <https://doi.org/10.1007/s10457-016-9958-3>.
- [261] A.A. Santana, L. Cheng, D.M. Verdecia, J.L. Ramírez, S. López, M. V. Cisneros, I. Rugoho, T.M.R. Maxwell, O. Al-Marashdeh, A.A. Santana, L. Cheng, D.M. Verdecia, J.L. Ramírez, S. López, M. V. Cisneros, I. Rugoho, T.M.R. Maxwell, O. Al-Marashdeh, Effect of a mixed silage of king grass (*Cenchrus purpureus*) and forage legumes (*Leucaena leucocephala* or *Gliricidia sepium*) on sheep intake, digestibility and nitrogen balance, *Anim. Prod. Sci.* 59 (2019) 2259–2264. <https://doi.org/10.1071/AN18559>.
- [262] M.Z. Zayed, A. Wu, S. Sallam, Comparative phytochemical constituents of *Leucaena leucocephala* (Lam.) leaves, fruits, stem barks, and wood branches grown in Egypt using GC-MS method coupled with multivariate statistical approaches, *BioResources*. 14 (2019) 996–1013. <https://doi.org/10.15376/BIORES.14.1.996-1013>.
- [263] S. Mukhopadhyay, R.E. Masto, A. Yadav, J. George, L.C. Ram, S.P. Shukla, Soil quality index for evaluation of reclaimed coal mine spoil, *Sci. Total Environ.* 542 (2016) 540–550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.035>.
- [264] C. Srinivasarao, R. Lal, S. Kundu, M.B.B.P. Babu, B. Venkateswarlu, A.K. Singh, Soil carbon sequestration in rainfed production systems in the semiarid tropics of India, *Sci. Total Environ.* 487 (2014) 587–603. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.10.006>.
- [265] M. Fernández, J. Alaejos, E. Andivia, P. Madejón, M.J. Díaz, R. Tapias, Short rotation coppice of leguminous tree *Leucaena* spp. improves soil fertility while producing high biomass yields in Mediterranean environment, *Ind. Crops Prod.* 157 (2020) 112911. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2020.112911>.
- [266] J. Delbeke, A. Runge-Metzger, Y. Slingenberg, J. Werksman, The paris agreement, *Toward a Clim. Eur. Curbing Trend.* (2019) 24–45. <https://doi.org/10.4324/9789276082569-2>.
- [267] J.L. Brewbaker, Breeding *Leucaena*: Tropical Multipurpose Leguminous Tree, *Plant Breed. Rev.* 40 (2016) 43–121. <https://doi.org/10.1002/9781119279723.ch2>.

- [268] F. López, M.M. García, R. Yáñez, R. Tapias, M. Fernández, M.J. Díaz, Leucaena species valoration for biomass and paper production in 1 and 2 year harvest, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 4846–4853. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.09.048>.
- [269] M.J. Feria, J.C. García, M.J. Díaz, G. Garrote, F. López, Optimization the soda-AQ process for cellulose pulp production and energy content of black liquor from *L. leucocephala* K360, *Bioresour. Technol.* 120 (2012) 173–179. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.06.034>.
- [270] I.A. Nehdi, H. Sbihi, C.P. Tan, S.I. Al-Resayes, *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit seed oil: Characterization and uses, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 582–587. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2013.11.021>.
- [271] K. Klaigaw, P. Wattanapaphawong, N. Khuhaudomlap, N. Hinchiranan, P. Kuchonthara, K. Kangwansaichol, P. Reubroycharoen, Liquid Phase Pyrolysis of Giant *Leucaena* Wood to Bio-Oil over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Energy Procedia.* 79 (2015) 492–499. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2015.11.524>.
- [272] K. Maneewan, S. Krerkkaiwan, S. Sunphorka, T. Vitidsant, P. Kuchonthara, Catalytic effect of biomass pyrolyzed char on the atmospheric pressure hydrogasification of Giant *Leucaena* (*Leucaena leucocephala*) wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 11913–11919. <https://doi.org/10.1021/ie501805e>.
- [273] H.A. Al-Mefarrej, M. Abdel-Aal, R.A. Nasser, N.D. Shetta, Impact of initial tree spacing and stem height levels on chemical composition of *Leucaena leucocephala* trees grown in Riyadh region, *World Appl. Sci. J.* 12 (2011) 912–918.
- [274] J. Payormhorm, K. Kangwansaichol, P. Reubroycharoen, P. Kuchonthara, N. Hinchiranan, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalytic deoxygenation for upgrading of *Leucaena leucocephala*-pyrolysis oil, *Bioresour. Technol.* 139 (2013) 128–135. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.04.023>.



# CAPÍTULO 2

## OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO



## **1. OBJETIVOS**

La presente Tesis Doctoral, englobada en el marco general de la biorrefinería referida al estudio de los procesos termoquímicos, centraliza la investigación en el enfoque práctico de la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos de combustión, gasificación y pirólisis mediante el empleo de metodologías termogravimétricas. El objetivo principal es la comprensión de las reacciones que tienen lugar en estos complejos procesos de degradación de biomasa lignocelulósica, y se fue desarrollando hacia nuevas técnicas de estudio y valorización potencial de productos. A su vez, la incorporación a las instalaciones de la Universidad de Huelva de una planta piloto de pirólisis/gasificación permitió introducir un enfoque teórico-práctico de transición entre el laboratorio y la planta industrial de los procesos termoquímicos con biomasa leguminosa. Esto hizo que el desarrollo de técnicas de optimización de parámetros en planta piloto y el análisis integral de los productos de pirólisis de leguminosas en reactor de lecho fluidizado marcara un importante punto como colofón de la Tesis Doctoral.

### *1.1. OBJETIVO GENERAL*

Las necesidades ambientales, el déficit energético y la presión para obtener materias primas de un origen renovable en el Sector Químico y Energético Industrial, impulsan cada día más la búsqueda de alternativas para la obtención de energía y productos sostenibles que tengan el menor impacto sobre la naturaleza sin comprometer las condiciones de vida actuales. En el caso de los biocombustibles líquidos y gaseosos, así como los precursores y bloques químicos similares a intermedios de petróleo, sigue predominando un uso mayoritario de especies de madera convencionales y especies agrícolas alimentarias, aunque son cada vez más importantes los biocombustibles de nueva generación y de materiales lignocelulósicos, cada vez más interesantes en aplicaciones complementarias como en suelos degradados, fijación de nitrógeno y

reforestación, siendo materiales de gran productividad. Un estudio integral de la cadena de suministro de las materias es importante para asegurar que estos bioproductos tienen un impacto positivo en el medio ambiente.

La presente tesis tiene como objetivo principal estudiar la valorización integral de variedades de biomasa leguminosa de rápido crecimiento, como fuente alternativa de materia prima, en tratamientos termoquímicos para la obtención de productos más respetuosos con el medio ambiente dentro de un esquema de biorrefinería en el marco de los procesos de aplicación de calor:

1. Comparación de la cinética y la termodinámica de pirólisis en TGA de distintas biomasa leguminosa (*L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban*). Además, se estudiaron los productos pirolíticos en TGA mediante Py-GC/MS.
2. Estudio de la cinética de distintas reacciones complejas termoquímicas aplicadas a *Leucaena leucocephala*, por su alto rendimiento en biomasa, mediante pirólisis, gasificación y combustión en TGA. También se analizaron los productos volátiles de los procesos de gasificación en TGA mediante Py-GC/MS.
3. Estudio preindustrial de la pirólisis en planta piloto de *L. leucocephala* tanto de parámetros de operación como de todos los productos (bio-oil, biocarbón y gases no condensables) dentro del concepto de biorrefinería.

### *1.1.1. Estudio cinético y estudio potencial de productos de procesos termoquímicos*

El análisis cinético de las reacciones de pirólisis, gasificación y combustión de biomasa leguminosa ha sido una de las primeras etapas de estudio para entender cómo se descomponen, permitiendo optimizar el proceso y dar información esencial del diseño, en última instancia, de reactores químicos. Además de la cinética, se estudiaron los productos principales aplicando los

distintos procesos termoquímicos para evaluar su posible uso en la industria energética y química actual.

En estados iniciales, se empezó a estudiar la cinética de reacción de procesos termoquímicos convencionales de pirólisis y combustión a través de estudios termogravimétricos y métodos isoconversionales. Con estos datos y usando estudios previos se obtienen parámetros termodinámicos de las reacciones. Además, mediante análisis previos de las materias primas estandarizados y productos por cromatografía de gases y espectrometría de masas se analizará la composición y posibles productos valorizables. Una vez conocidos estos datos, se procedió a estudiar procesos más complejos, como la gasificación, utilizando mezclas de gases más específicas. Se evaluaron las diferencias entre diversos procesos termoquímicos mediante el análisis termogravimétrico como técnica esencial.

#### *1.1.2. Estudio de pirólisis en planta piloto: optimización y análisis de productos*

La optimización de los principales parámetros que afectan a estos procesos termoquímicos es uno de los objetivos que persigue la Tesis Doctoral, siendo los principales, según se deduce de estudios iniciales, la temperatura, el diseño del reactor, el gas de reacción, el tipo de biomasa y las concentraciones de distintos gases de reacción en procesos más complejos como la gasificación. Todos estos aspectos se evaluarán en la planta piloto con reactor de lecho fluidizado situada en las instalaciones de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería en Huelva, que cuenta con todos los requisitos para obtener unos datos de calidad.

Con un conocimiento suficiente de los procesos mediante análisis termogravimétrico se evaluará, mediante la optimización y el uso de diseños experimentales, los procesos termoquímicos en planta piloto como paso intermedio esencial previo a la industria. Al conocer los puntos de máxima degradación de la materia, se puede intuir las temperaturas y condiciones ideales en planta piloto. Con ayuda de varios experimentos y teniendo en cuenta que los

puntos que intuimos serán los ideales como puntos medios, se usan diseños como el Box-Behnken que permitirán optimizar el proceso de pirólisis de leguminosas, y más tarde se estudiarán procesos como la gasificación usando agua para obtener incluso hidrógeno renovable. Además, la planta piloto también cuenta con un amplio sistema de recolección de productos como sólidos (biocarbón) que se separan del gas mediante ciclones, líquidos (bio-oil) condensados y gases. El análisis de estos productos de tratamientos termoquímicos también es un aspecto a destacar de la investigación. Tanto las características del biocarbón como todas las propiedades de los líquidos y gases pirolíticos se estudian en la propia Universidad de Huelva en colaboración del Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencia de los Materiales con el Departamento de Química “Profesor José Carlos Vilchez Martín” (Área de Química Analítica).

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcanzar el objetivo general, se han perseguido los siguientes objetivos específicos:

- Realizar la caracterización fisicoquímica de las materias primas (*L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban*) y estudiar los mejores pretratamientos para su análisis termogravimétrico y su tratamiento en procesos termoquímicos en planta piloto.
- Valorar en forma preliminar las posibilidades del aprovechamiento termoquímico de las variedades de biomasa leguminosa seleccionadas.
- Determinar parámetros cinéticos y termodinámicos de las reacciones de pirólisis de las distintas biomásas leguminosas seleccionadas mediante termogravimetría y métodos isoconversionales. Además, analizar, comparar y evaluar el potencial en la generación de productos químicos y energéticos mediante cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de

masas, de los gases de evolución generados en las experiencias termogravimétricas.

- Determinar la cinética y las diferencias en distintos tratamientos termoquímicos de *L. leucocephala* como biomasa leguminosa más representativa. Abordar los procesos de pirólisis, gasificación y combustión para evaluar energéticamente e industrialmente el potencial de las leguminosas en procesos termoquímicos variados.
- Determinar los intervalos de operación del proceso de pirólisis de *L. leucocephala*, con vistas a obtener los mejores parámetros en planta piloto e implementar un diseño experimental de optimización y evaluación de productos.
- Optimizar parámetros de reacción de pirólisis en planta piloto con reactor de lecho fluidizado: temperatura de reacción, flujo de nitrógeno, tamaño de partícula y temperatura del condensador de doble tubo. Analizar los rendimientos de las distintas fracciones obtenidas en el proceso con base en las variables seleccionadas (biocarbón, bio-oil y gas no condensable).
- Estudiar los productos de pirólisis de *L. leucocephala* en planta piloto de forma detallada y estudiando su aplicabilidad e investigación en los mercados industriales actuales.

El trabajo se enmarca dentro de las líneas de investigación desarrolladas por el grupo de investigación de tecnologías de recursos renovables y contaminación ambiental (RNM-371) perteneciente al Centro de Investigación en Tecnología de productos y procesos (Pro<sup>2</sup>TecS) de la Universidad de Huelva, relacionadas con el aprovechamiento integral de la biomasa lignocelulósica y que con distintos grados de intensidad han abordado temas de tratamientos termoquímicos de residuos orgánicos como el compost y de la fracción no fibrosa de cultivos alternativos a los alimentarios, procesos de autohidrólisis de biomasa lignocelulósica para el

aprovechamiento de la fracción hemicelulósica (dentro de un esquema más amplio de fraccionamiento integral o biorrefinería del material lignocelulósico), producción de pasta celulósica y papel a partir de especies vegetales distintas a las maderas tradicionales y estudios de caracterización energética de distintos tipos de materiales lignocelulósicos.

Estos estudios dentro del grupo de investigación, comenzaron inicialmente dentro del marco de los Proyectos: “*Estudio de secuencias de tratamientos termoquímicos para la optimización de biorrefinería para cultivos de rápido crecimiento y residuos agrícolas*” (CTQ2013-46804-C2-1-R) y “*Procesos de biorrefinería alternativos e integración de plataformas químicas y termoquímicas para el fraccionamiento sostenible de cultivos energéticos*” (P12-RNM-2323), financiados por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Investigador Principal: Francisco López Baldovín. Y han continuado su desarrollo dentro de los siguientes puntos:

- “Obtención de productos de valor añadido a partir de residuos forestales y especies frondosas de alta productividad mediante procesos de hidrólisis y termoquímicos en el marco de la biorrefinería” (PID2020-112875RB-C21), financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Subdirección General de Proyectos de Investigación. Investigadores principales: Francisco López Baldovín y Juan Carlos García Domínguez.
- “Extracción, identificación y evaluación de la capacidad antioxidante de compuestos fenólicos como productos de alto valor añadido en un esquema de biorrefinería para el aprovechamiento global de especies forestales de crecimiento rápido” (UHU-1255540), financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación. Investigadores principales: Manuel Jesús Díaz Blanco y María Inmaculada Giráldez Díaz.

- “Integración industrial y balance medioambiental y de CO<sub>2</sub> de procesos termoquímicos en biorrefinerías de especies forestales de alta productividad y residuos agroindustriales” (CTQ2017-85251-C2-1-R), financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación. Investigadores principales: Francisco López Baldovín y Juan Carlos García Domínguez.

## **2. PLAN DE TRABAJO**

Entre los procesos termoquímicos más usuales dentro de los tratamientos aplicados a materiales lignocelulósicos se han seleccionado pirólisis, gasificación y combustión por su adecuación a los sistemas de análisis cinético y de productos, y, entre las biomásas leguminosas del estudio, se ha centrado en *L. leucocephala* como la especie de mayor crecimiento y mejores propiedades de entre las elegidas.

Los objetivos expuestos en el punto anterior fueron abordados a partir del Plan de Trabajo que se expone a continuación:

### *2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA*

La búsqueda de nuevas materias primas capaces de aportar valor al sector energético y bioquímico genera una gran oportunidad a la utilización de especies lignocelulósicas de nueva generación como fuente de recursos renovables. Por ello, inicialmente se estudiaron las diferentes propuestas en las que el departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencia de los Materiales, en colaboración con el departamento de forestales la Universidad de Huelva, trabajan actualmente en un entorno de especies de rápido crecimiento. Bajo esta premisa inicial, los proyectos: “Estudio de secuencias de tratamientos termoquímicos para la optimización de biorrefinería para cultivos de rápido crecimiento y residuos agrícolas” (CTQ2013-46804-C2-1-R), Programa estatal de investigación, desarrollo e innovación orientada a los retos de la sociedad

(Convocatoria de 2013) y “Procesos de biorrefinería alternativos e integración de plataformas químicas y termoquímicas para el fraccionamiento sostenible de biomasa lignocelulósica” (P12-RNM-2323), Proyecto de Investigación de Excelencia. Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo (Convocatoria de 2012), supusieron el inicio de la proposición de la utilización integral de los productos de tratamientos termoquímicos del material lignocelulósico como la principal fuente renovable y respetuosa con el medio ambiente.

La revisión bibliográfica dio comienzo con la búsqueda de información sobre los distintos tipos, propiedades y rendimientos de las biomasas de rápido crecimiento con las que trabaja la Universidad de Huelva y estudia desde hace más de 20 años en la parcela de La Rábida (Huelva, España). Además, se ha buscado información sobre el estado del arte en cuanto a las biomasas leguminosas en procesos termoquímicos y su industrialización. Este es el punto de partida de la Tesis Doctoral y los primeros trabajos, con la selección de las especies y los procesos potencialmente más adecuados para producir biocombustibles y químicos de valor añadido. En este primer momento, se seleccionaron las cuatro especies más prometedoras y los subgéneros que parecían más aptos para su estudio en cuanto a la capacidad regeneradora de suelos degradados, potencial de producción de biomasa y fijación de nitrógeno atmosférico. Concretamente, se opta por *Leucaena leucocephala*, *Chamaecytisus proliferus*, más conocido como tagasaste, *Prosopis alba* y *Sesbania sesban*.

### 2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAS PRIMAS

El Proyecto, abarcaba como objetivos iniciales la caracterización química y física de los componentes del material lignocelulósico a tratar. La amplia experiencia del Grupo de Investigación en este tipo de procesos de análisis de biomasa facilitó en gran medida llegar a comprender la composición y el

comportamiento en la producción de compuestos hemicelulósicos y papel (principalmente de residuos agrícolas).

En este trabajo se priorizó dos aspectos importantes de las biomásas leguminosas, que produjeran una cantidad de masa elevada a lo largo de su cultivo y, por otra parte, que fuera lo más renovable posible, eligiendo el material recolectado tras la lignificación invernal. Tras ello, se estableció la caracterización de las cuatro biomásas seleccionadas como muestras con todo su tratamiento.

Para las materias primas se han hallado sus características energéticas mediante calorimetría. Y para las características químicas se han utilizado análisis como: el contenido de agua (Norma Tappi T-257 cm-02), extraíbles en etanol-benceno (Norma Tappi T-204 cm-07),  $\alpha$ -celulosa (Norma Tappi T-203-OS-61), holocelulosa (Método de Wise y col., 1946) y lignina (Norma Tappi T-222).

Con los resultados de los análisis anteriores y utilizando las materias obtenidas, se procedió a la determinación de la composición química del material lignocelulósico para las materias primas mediante técnicas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), sometiendo la materia prima a una hidrólisis ácida cuantitativa en dos etapas con  $H_2SO_4$  al 72%. La disolución se filtró, obteniendo una fase sólida que permitirá cuantificar la lignina Klason, y una fase líquida analizada mediante HPLC para determinar su concentración en azúcares (glucosa, xilosa y arabinosa) y ácido acético.

Además, a las materias primas se les realizó un análisis elemental para conocer la distribución de cada elemento en las especies seleccionadas (carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre) y un análisis inmediato para conocer la estructura del material lignocelulósico en cuanto a materia volátil, carbono fijo y cenizas, que tienen un impacto muy importante en su comportamiento en los procesos termoquímicos.

### *2.3. ANÁLISIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE VARIAS BIOMASAS LEGUMINOSAS EN TGA Y TD-GC/MS*

El interés por conocer el desempeño en tratamientos termoquímicos de las biomásas leguminosas seleccionadas es el encargado de iniciar los estudios de esta Tesis Doctoral. Con ese objetivo se inician los trabajos de termogravimetría en analizador de laboratorio: conocer a pequeña escala como ocurren estos procesos y evaluar su potencial industrial tanto energéticamente como en cuanto a la producción de productos para satisfacer las demandas de un mercado cada vez más exigente.

Para ello, la termogravimetría se postuló como la mejor herramienta posible y los trabajos fueron realizados en un analizador termogravimétrico situado en las instalaciones de La Escuela Técnica Superior Industrial (ETSI), donde se ubican tanto el material de pretratamiento de biomasa como los laboratorios de procesos, garantizando todas las medidas de seguridad necesarias para su correcto manejo.

Para estudiar inicialmente la cinética de los procesos termoquímicos, se diseñaron experimentos de pirólisis en analizador termogravimétrico con todas las biomásas elegidas y se obtuvieron curvas termogravimétricas las cuales fueron examinadas y analizadas minuciosamente. Además, se recogieron muestras gaseosas en tubos de desorción térmica (tenax® como absorbente) a la salida del horno del analizador termogravimétrico que fueron trasladadas al edificio de Ciencias Experimentales donde se les realizó un análisis mediante cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas.

Se estudió el comportamiento de la reacción de pirólisis en unas condiciones de operación de 15 mL/min, con unas rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min y tamaño de partícula de 0,5-1,0 mm. Las curvas termogravimétricas fueron debidamente derivadas para obtener una mejor comprensión del proceso

de pirólisis y, tras ello, se utilizaron métodos isoconversionales para calcular la energía de activación en cada rango de conversión. A continuación, y con ayuda de las energías de activación calculadas, se obtuvieron los distintos parámetros termodinámicos.

Los análisis de gases de evolución en el cromatógrafo de gases aportaron una serie de cromatogramas que tuvieron que ser analizados con detenimiento debido al gran número de compuestos obtenidos, ya que los procesos termoquímicos generan un enorme abanico de productos debido a la complejidad de las estructuras lignocelulósicas y los propios procesos. Se seleccionaron los compuestos detectados en mayor profundidad y con más precisión para su evaluación y comparación en los trabajos de esta Tesis Doctoral.

Los resultados se presentan en "**Clemente-Castro, S., Palma, A., Giráldez, I., Ruiz-Montoya, M., Díaz, M.J. (2022) Kinetic, thermodynamic and pyrolysis product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry**", cuyos resultados más relevantes se presentan en el Apartado 3 del Capítulo 4: Resultados y Discusión.

#### **2.4. POTENCIAL DE LEUCANENA LEUCOCEPHALA EN VARIOS TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS EN TGA**

En general, con la bibliografía hasta este punto revisada, se tiene bastante certeza en la selección de la *Leucaena leucocephala* como la biomasa leguminosa más interesante entre las elegidas, ya no solo por su tremendo potencial en la generación de biomasa en cortos periodos de tiempo, donde es prácticamente insuperable, sino por sus propiedades en cuanto a adaptación climática, fijación de nitrógeno y remediación de suelos, así como se desprende de estudios ya realizados en producción de biocombustibles y otros productos innovadores como biocarbón para catalizadores.

Por lo tanto, se llevan a cabo los análisis de los distintos procesos termoquímicos (combustión, gasificación y pirólisis) en analizador termogravimétrico mediante la misma metodología utilizada para todas las biomasas, constituyendo estos el primer segmento de los trabajos de la Tesis. En este caso, fue necesario estudiar la composición elemental de *L. leucocephala* para conocer las condiciones de operación en gasificación en el laboratorio, en concreto, la composición de las mezclas específicas de nitrógeno con oxígeno a muy baja concentración. Los estudios de distintos procesos termoquímicos escaseaban en la bibliografía y analizar productos y potencial era necesario para el trabajo.

Al igual que en el punto anterior, se evaluó la cinética de los distintos procesos, en este caso con una sola biomasa, *L. leucocephala*, y se utilizó un método de cálculo adaptado para evitar las discrepancias del uso de distintos procesos termoquímicos: método del Modelo de Distribución de Energías de Activación (DAEM).

En este caso, se determinaron los productos de los dos procesos de gasificación acaecidos (0,25 y 0,50 de relación equivalente), y, por tanto, se cuenta con los productos de combustión (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y otros), pirólisis (cromatogramas del primer estudio) y gasificación (estudio actual). Con estos productos, se pudo evaluar el potencial industrial de los procesos termoquímicos de *L. leucocephala*.

Los resultados se presentan en "**Clemente-Castro, S., Palma, A., Giráldez, I., Ruiz-Motoya, M., Díaz, M.J. (2023) Comparative study of the combustion, pyrolysis and gasification processes of *Leucaena leucocephala*: kinetics and gases obtained**", cuyos resultados más relevantes se presentan en el Apartado 3 del Capítulo 5: Resultados y Discusión.

### 2.4.1. Intervalos de operación óptimos en planta piloto

Con los resultados obtenidos en los estudios cinéticos anteriores se dedujeron los rangos de operación en planta piloto para los diseños experimentales en

cuanto a temperatura de reacción de pirólisis de biomasa leguminosa, en especial de *L. leucocephala*.

#### *2.4.2. Posibles productos de tratamientos termoquímicos y potencial de bio-oil*

Los productos obtenidos en el TGA propician el estudio de cada uno de los productos que se podrían obtener en procesos termoquímicos aplicados a mayor escala. Una fracción líquida, bio-oil, un gas, como valorización energética o generadora de productos químicos de valor añadido y, una fracción sólida, biocarbón, útil en numerosas aplicaciones novedosas para la mejora de la calidad de suelos, como catalizadores mediante activación o soportes de filtración, entre otros.

#### *2.5. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS EN PLANTA PILOTO*

Como se ha ido describiendo en los puntos anteriores, el análisis de los procesos termoquímicos siempre ha tenido vistas al estudio de su potencial generador de productos químicos industriales, pero no es hasta este punto donde se encuentra un acercamiento realista a la industria química. La planta piloto permite estudiar el comportamiento de estos procesos como una aproximación intermedia y, además, genera los productos químicos en una cantidad suficiente para caracterizar y comprobar la viabilidad real del proceso, sin unas visas tan teóricas.

Hay información en lo que respecta a procesos termoquímicos de pirólisis de biomasa en bibliografía, aun así, para asegurar un correcto desempeño de las leguminosas en este proceso se estudia la pirólisis de *L. leucocephala* en la planta piloto de la ETSI con reactor de lecho fluidizado y dos condensadores que permiten un pequeño paso de fraccionado del producto líquido.

En esta parte del trabajo se trabaja con distintos parámetros de operación para optimizar y analizar el rendimiento de las tres fracciones principales en procesos de pirólisis (biocarbón, bio-oil y gas no condensable). Se realiza un diseño de composición central para estudiar la influencia de las variables independientes,

las cuales se normalizan entre -1, 0 y +1, sobre las variables dependientes, en este caso, el rendimiento de cada fracción.

El modelo toma la temperatura de reacción, la velocidad del gas de fluidización, que será nitrógeno en todos los casos, y la temperatura de condensación de los líquidos en el intercambiador de calor de doble tubo, como variables independientes. Se normalizan, como ya se comentó, para facilitar la comparación directa de los coeficientes y comprender mejor los efectos de las variables independientes individualmente sobre las variables respuesta.

Los resultados se presentan en el Apartado 3 del Capítulo 6 "*Optimización de parámetros y análisis integral de productos de la pirólisis de *Leucaena leucocephala* en planta piloto de reactor de lecho fluidizado*" referente a Resultados y Discusión.

### 2.6. ANÁLISIS DE PRODUCTOS INTEGRAL EN PLANTA PILOTO

Además del estudio ingenieril del proceso, se recogieron muestras de productos de la pirólisis de *L. leucocephala* en planta piloto para caracterizarlo y dar una idea de la aplicabilidad de cada una de ellas. Las muestras se recogieron sobre todo en torno al punto de máxima productividad en bio-oil, como biocombustible intermedio de mayor valor comercial, aunque también se recogió biocarbón a distintas temperaturas de reacción y muestras de gases no condensables para evaluar su potencial en la producción de gas de síntesis ( $H_2 + CO$ ).

La fracción sólida recogida en los ciclones fue sometida a análisis elemental para comprobar las relaciones H/C y O/C, parámetros clave en sus aplicaciones en suelos, así como un análisis inmediato completo y otras características físicoquímicas como el pH, la conductividad eléctrica, el poder calorífico o el contenido en cenizas. Todo ello aportó numerosas conclusiones con respecto al biocarbón generado a distintas temperaturas.

La fracción líquida, o bio-oil, fue caracterizada físicamente para comprobar su viscosidad, densidad y otras propiedades interesantes respecto a su gestión, transporte y distribución. También se le midieron propiedades químicas como la humedad, el pH, elementos, trazas de azufre, el contenido en sólidos y las cenizas. Finalmente, se avanzó en el estudio y se trató para analizar que compuestos contenía el bio-oil obtenido en condiciones óptimas mediante cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS).

La fracción gaseosa, no se analizó físicamente como las anteriores, pero sí químicamente. Se utilizaron tubos de desorción térmica para muestrear y poder analizar mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas los compuestos orgánicos y para los gases inorgánicos, como el H<sub>2</sub> se usó también un cromatógrafo de gases, pero, en este caso, acoplado a un detector de conductividad térmica (GC-TCD).

Los resultados se presentan en el Apartado 3 del Capítulo 6 *“Optimización de parámetros y análisis integral de productos de la pirólisis de Leucaena leucocephala en planta piloto de reactor de lecho fluidizado”* referente a Resultados y Discusión.



# CAPÍTULO 3

## MATERIALES Y MÉTODOS



## 1. MATERIAS PRIMAS

En los trabajos de esta Tesis Doctoral se propone la utilización de cuatro especies de leguminosas interesantes desde los puntos de vistas económico y tecnológico gracias a su rápido crecimiento y propiedades con respecto a su desempeño en la fijación de nitrógeno, la reforestación, el tratamiento de suelos contaminados y la generación de madera útil. Estas especies son *Leucaena leucocephala*, una especie arbórea del género *Leucaena* de la familia de las leguminosas o fabáceas; *Chamaecytisus proliferus* o Tagasaste, una especie arbustiva de la familia de las fabáceas que se ha adaptado muy bien en las Islas Canarias; *Prosopis alba*, llamada popularmente algarrobo blanco, especie arbórea de Sudamérica que habita sobre todo el centro de Argentina; y, por último, *Sesbania sesban*, también conocida como añil francés, de la familia de las fabáceas, que posee una amplia distribución y se cultiva en regiones tropicales semiáridas y subhúmedas.

*Leucaena leucocephala* es la especie que más interés genera gracias a su constatado alto nivel de crecimiento y adaptabilidad con respecto a las demás especies de leguminosas, siendo la especie que más ampliamente se utiliza en los estudios realizados en la Tesis. Se trata de un árbol de 2 a 6 m de altura con ramas pubescentes cuando se trata de un individuo joven y que se tornan glabras con el paso de los años. El fruto es una legumbre recta, aplanada, coriácea, parda de base atenuada, con pedicelo de unos 3 cm con pico y cuenta con unas 6-25 semillas transversalmente dispuestas<sup>[1]</sup>.



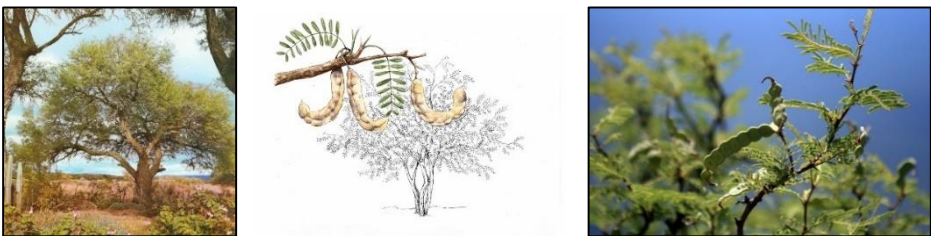
**Figura 1.** Planta de *Leucaena leucocephala*, flores blancas y vainas.

*Chamaecytisus proliferus*, cobra un espacio especial entre las leguminosas elegidas por tratarse de un arbusto forrajero de origen en las Islas Canarias, pero con muy buena adaptación en Australia y en Nueva Zelanda. Es una especie de hoja perenne que puede presentar un porte más o menos arbóreo, o arbustivo, dependiendo del hábitat donde se desarrolle, características genéticas del individuo (ecotipos), o bien, a la poda que se le aplique. El comúnmente conocido como Tagasaste presenta una altura media de 2,5 m y una altura máxima de 6 m. Tagasaste genera una cantidad de masa vegetal elevada con una copa densa que puede incluso llegar a los 6 m de diámetro<sup>[2]</sup>. Las flores son de un blanco cremoso y están agrupadas en las axilas de las hojas. No presenta espinas y las semillas son muy pequeñas, con una germinación compleja que requiere de un tostado y baño hirviendo durante un minuto para obtener porcentajes de éxito adecuados en el proceso de germinado. Tagasaste tiene una notable capacidad de recuperación de la defoliación<sup>[3]</sup>. Hay ecotipos que tienden a formar un porte arbóreo con ramas gruesas y lignificadas mientras que otros forman arbustos con alta densidad de brotes y hojas, estos últimos son los ideales para plantar como forraje para el ganado<sup>[4]</sup>, mientras que los primeros serán más apreciados en la producción de biocombustibles donde interesa un aporte de biomasa mayor.



**Figura 2.** Vainas de *Chamaecytisus Proliferus* y flores en planta silvestre.

*Prosopis alba* es un árbol de tamaño medio, de entre 9 y 15 m de altura en su etapa adulta y 1 m de diámetro, aunque raramente se encuentran árboles de tales tamaños debido a las talas. El tronco es corto y la copa es globulosa, de hasta 10 m de diámetro<sup>[5]</sup>. Este árbol es apreciado por su sombra. Las ramas son delgadas y se extienden frecuentemente hasta el suelo. Su flor es pequeña, blanco verdosa o amarillenta y de carácter hermafrodita. El fruto es una vaina indehisciente que contiene las semillas lisas, en forma de elipse, comprimidas lateralmente y castañas. Este árbol está muy bien adaptado a la sequía, sales y arena, siendo extremadamente eficiente en el aprovechamiento del agua, por lo que ha sido introducido en regiones áridas con resultados óptimos. Sin embargo, *Prosopis alba* no tolera correctamente las heladas<sup>[6]</sup>.



**Figura 3.** Árbol de avanzada edad (izquierda), ilustración (centro) y vainas (derecha) de *P. alba*.

*Sesbania sesban* es un árbol leguminoso perenne de rápido crecimiento que alcanza una altura de hasta 8 m. Tiene un sistema característico de captación de agua muy desarrollado. Este consta de un sistema radicular superficial y sus tallos que pueden alcanzar los 12 cm de diámetro. Sus flores son racimos de 30 cm de largo con entre 2 y 20 flores amarillas con vetas púrpuras o marrones<sup>[7]</sup>. Los frutos son vainas lineales o ligeramente curvadas de hasta 30 cm de largo con entre 10 y 50 semillas por vaina<sup>[8]</sup>. Su uso principal es forrajero y como abono verde. Tanto sus hojas como sus flores y semillas son comestibles y en Nigeria se usa un preparado de sus hojas como repelente para animales que evita la picadura de la mosca tse-tsé. Las eficiencia de fijación de nitrógeno al suelo y su buena adaptación hacen a *Sesbania sesban* un candidato ideal para rehabilitar suelos degradados, sobre todo en África<sup>[9]</sup>.



**Figura 4.** Vainas de *Sesbania sesban* (izquierda) e ilustración de la planta con semillas y flor (derecha).

En el presente trabajo, las especies leguminosas seleccionadas se eligieron de entre las estudiadas en el seno del Grupo de Investigación en trabajos previos en cuanto a producción de biomasa, caracterización química y morfológica y aptitud para su procesado en la producción de celulosa para papel principalmente, aunque en los últimos años existe un esfuerzo por implementar nuevos modelos en cuanto a tratamientos termoquímicos. *Leucaena leucocephala* se seleccionó entre varias

subespecies por su gran productividad (*Leucaena diversifolia*, *Leucaena collinsii*, *Leucaena salvadorensis* y *Leucaena leucocephala*) llegando a alcanzar, si se corta con un año de edad, 51-47 t/ha por año, gracias al rebrote producido en el segundo y tercer año, considerablemente por encima de las otras especies<sup>[10]</sup>. *Chamaecytisus proliferus* fue cultivada y también exhibió un rápido crecimiento, aunque dependió mucho del individuo y de la procedencia, ya que se estudiaron plantas de distintos orígenes (La Palma, Huelva, Nueva Zelanda y Australia), llegado a producir 42 y 72 t/ha con turno de 2 y 3 años respectivamente (2t/ha el primer año)<sup>[10]</sup>. *Prosopis alba* puede producir hasta 39 t/ha en un lugar semiárido de Texas<sup>[11]</sup>, del mismo orden de magnitud que la biomasa obtenida en los ensayo con turno de 3 años del Grupo de Investigación en la Universidad de Huelva<sup>[10]</sup>. Y, finalmente, *Sesbania sesban*, a pesar de su sensibilidad a las heladas, mostró una gran capacidad de crecimiento con 3,5 t/ha el primer año, a pesar de no aguantar adecuadamente las condiciones edafoclimáticas de la parcela. Aun con ello se la consideró en los estudios de la Tesis Doctoral<sup>[10]</sup>. Todas las biomásas leguminosas elegidas cumplen el requisito de “cultivos de rápido crecimiento y alto rendimiento en biomasa apropiados para todo tipo de suelos y regiones áridas o semiáridas”, que se postula para *Leucaena leucocephala*<sup>[12]</sup>, necesario para proveer de una buena disponibilidad, cantidad y renovabilidad de la biomasa necesaria para producir biocombustibles y bioquímicos mediante tratamientos termoquímicos.

Las muestras de *L. leucocephala* fueron cosechadas al séptimo año de crecimiento, mientras que para la recolección de las muestras de *C. proliferus* solo cuatro años transcurrieron desde su plantación y, en el caso de *P. alba* y *S. sesban* se trató de 5 años de crecimiento. Todas estas especies de leguminosas proceden de las parcelas experimentales de la Escuela Politécnica de La Rábida (Huelva) y han sido estudiadas ampliamente por el grupo de agroforestales del Departamento de Ciencias Agroforestales de la Universidad de Huelva.



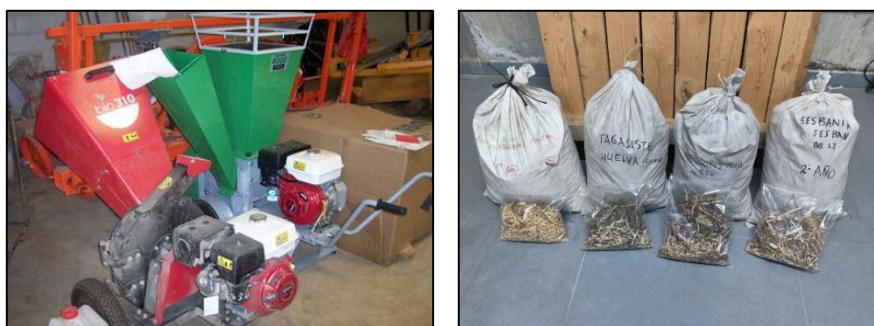
**Figura 5.** Planticulas de *Leucaena leucocephala* en el vivero de La Rabida en Huelva.

La producción de estas plantas se desarrolló inicialmente a partir de semillas comerciales de SETRO (Semillas tropicales S.L.) para el caso de *L. leucocephala* procedente de Honduras. La Universidad de Huelva fue la suministradora de las semillas de *C. proliferus* de plantas propias, mientras que las semillas de *P. alba* fueron enviadas desde la Universidad de Santiago del Estero con origen argentino y, por último, las semillas de *S. sesban* fueron adquiridas de la marca Rhizobium (Agroforester) con origen en Hawái. Los individuos se plantaron en envases de 300 mL en vivero, y a los tres meses se trasplantaron a dicha parcela en las instalaciones de La Rábida (Huelva, España). Las muestras de *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban* provienen de individuos separados en la parcela, pero *L. leucocephala* fue recolectada de un diseño experimental que consistió en dos parcelas, o ensayos, con cuatro bloques completos donde se plantaron 9.259 plantas/ha con pH de 6-8 sin fertilizante para observar su crecimiento por separado junto con *L. diversifolia*, para evaluar si el rebrote de rotación corta de especies de *Leucaena* puede producir una gran cantidad de biomasa de alta calidad al mismo tiempo que mejora las condiciones del suelo<sup>[13]</sup>.

## 2. ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA

### 2.1. MUESTRAS DE BIOMASA LEGUMINOSA PARA TERMOGRAVIMETRÍA

Las biomásas leguminosas seleccionadas, todas ellas consideradas como buenas candidatas para reforestación y tratamiento de suelos degradados debido a sus excepcionales propiedades en este campo, se obtuvieron mediante la tala y poda de las especies de mejores características en la plantación de La Rábida. Estas maderas se almacenaron húmedas y luego se secaron al aire para reducir, en la medida de lo posible, su humedad hasta un 10-15% en peso. Tras ello, la madera y toda la poda se trituró en trozos de entre 0,5 y 2 cm en una trituradora para material lignocelulósico en las propias instalaciones de La Rábida almacenándose en sacos para su posterior tratamiento.



**Figura 6.** Biotrituradora para material lignocelulósico (izquierda) y muestras de las cuatro especies de biomásas leguminosas leñosas seleccionadas (derecha).

Las partes leñosas, ramas y ramitas que se usaron en los estudios se obtuvieron quitando todas las hojas y piezas no leñosas antes de ser trituradas en un molino de martillos (Molino Retsch SM 2000 para muestras sólidas) hasta un tamaño de partícula de 0,5-5 mm de acuerdo con la norma TAPPI T-257, que fue el tamaño elegido para todos los experimentos realizados en el analizador termogravimétrico<sup>[14]</sup>.



**Figura 7.** Molino Retsch SM 2000 para muestras sólidas y muestras trituradas para TGA.

**2.2. MUESTRAS DE BIOMASA LEGUMINOSA PARA PLANTA PILOTO**

Las muestras de especies leguminosas para su tratamiento en planta piloto de pirólisis/gasificación no tienen el mismo procesado que para el analizador termogravimétrico. En este caso, los sacos de *L. leucocephala* almacenados no se trituraron para obtener muestras finas como en el TGA, sino que se sometieron a un segundo triturado en las instalaciones de La Rábida.



**Figura 8.** Trituradora Woodstock 3ph (Smartec, Italia) y muestras de *L. leucocephala* listas para alimentar el reactor de pirólisis de la planta piloto.

Las astillas y trozos de los sacos no eran lo suficientemente homogéneas y, por lo tanto, no eran aptas para la alimentación en el reactor de lecho fluidizado de la planta piloto. Por esta razón, las bolsas de *L. leucocephala* se retiraron y se volvieron a triturar utilizando una trituradora Woodstock 3ph (Smartec, Italia) para homogeneizar la madera en astillas de 0,7-1,5 mm que permitió, además, obtener una cantidad suficiente de biomasa no limitada como en el molino de martillo diseñada para pequeñas cantidades. Las muestras de madera utilizadas en los experimentos en planta piloto también fueron secadas a 105 °C durante 1 día. Una parte de la materia prima fue tratada según el Método Estándar TAPPI T-249 para obtener una caracterización química de *L. leucocephala*, mientras que el bruto de las astillas con bajo contenido en humedad se recogió en bolsas lo más herméticamente cerradas posible para su procesado en la planta piloto<sup>[15]</sup>.

### **3. ANÁLISIS DE LAS BIOMASAS LEGUMINOSAS**

En cada estudio realizado en la tesis doctoral se procedió a un análisis previo de las especies leguminosas para tener una amplia visión de las características fisicoquímicas de los individuos recolectados y de cada especie en el momento de su tratamiento en los procesos termoquímicos, tanto en TGA como en la planta piloto. La determinación química se realizó de acuerdo con los estándares internacionales de TAPPI (del inglés, Technical Association of the Pulp and Paper Industries), una organización no gubernamental registrada internacionalmente sin fines de lucro de aproximadamente 14.000 miembros que son ingenieros, científicos, gerentes, académicos y otros involucrados en los campos de la pulpa y el papel.

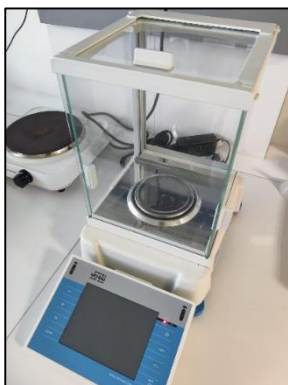
#### **☐ Contenido de humedad (TAPPI T-257 cm-02)<sup>[14]</sup>**

La biomasa es un material higroscópico y, además, depende mucho del tipo y condiciones ambientales en las que crece, pueden tener un grado de humedad muy distinto que está entre un 5% y un 50% en peso. Cuando analizamos

químicamente la biomasa siempre redefinimos la base de cálculo sin tener en cuenta el agua para que sea constante, es decir, operando en base seca. La humedad se determina en estufa secando durante 24 horas a 105 °C hasta que tenemos una masa constante, lo que elimina únicamente el agua del material y permite cuantificar numéricamente.

☐ Contenido de extraíbles en etanol-benceno (CE) (TAPPI T-204 cm-07)<sup>[16]</sup>

Los materiales lignocelulósicos tienen en su composición cierto contenido en sustancias que no forman parte de la pared celular como ceras, grasas, restos biológicos o resinas, entre otras, que se pueden separar por extracción. Estos extraíbles se pueden determinar mediante una extracción continua en equipo Soxhlet durante 8 horas, empleando una mezcla de etanol-benceno.



**Figura 9.** *Báscula de laboratorio de alta precisión.*

☐ Contenido en cenizas (A) (TAPPI T-211 om-02)<sup>[17]</sup>

El contenido en cenizas de los materiales lignocelulósicos se determinó mediante incineración colocando las muestras en crisoles de cerámica e introduciéndolos en un horno de mufla a una temperatura de 575 °C, durante un tiempo de 6 horas, suficiente para calcinar toda la materia orgánica tanto volátil

como en lo que respecta al carbono fijo, quedando en los crisoles solo los minerales que no se pierden hasta temperaturas superiores.

#### □ Hidrólisis ácida cuantitativa (TAPPI T-249 em-85)<sup>[15]</sup>

Este método permite cuantificar la distribución de los principales componentes de la lignocelulosa de manera fiable siendo desarrollado en primera instancia para madera, pero también válido para materiales de origen agrícola y otros no madereros.

En este proceso, se hidrolizan los polisacáridos contenidos en el material mediante una técnica que se basa en la similitud química. Consta de dos etapas: la primera, una hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$  al 72% que rompe los polisacáridos a estructuras menores u oligómeros y, una segunda etapa, esta vez con  $H_2SO_4$  al 4%, en la cual los oligómeros forman monómeros. El contenido de polisacáridos de la muestra inicial puede calcularse determinando la concentración de los monómeros en el líquido final. Para finalizar, se recoge un residuo sólido negro que se denomina lignina Klason.

La fase líquida obtenida en este proceso se analiza mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) para determinar su concentración en azúcares y ácido acético. Estas azúcares se subdividen más específicamente en glucano, buen indicador del contenido en celulosa, y xilano, arabano y grupos acetilo, indicadores de la hemicelulosa del material. A partir de la suma de las cantidades de estos azúcares y grupos acetilo se puede calcular la cantidad de holocelulosa de la muestra. Y, finalmente, mediante correcciones estequiométricas y teniendo en cuenta la descomposición de los azúcares se puede hacer un cálculo de los polímeros que se hidrolizaron en la muestra de lignocelulosa inicial.

Los análisis cromatográficos de este líquido para las distintas muestras de biomasa leguminosa se llevaron a cabo en un HPLC Agilent 1100, usando una

columna cromatográfica de intercambio iónico BioRad Aminex HPX-87H a una temperatura de 30 °C utilizando una elución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0,01 M, con un volumen de inyección de 20 µL a una velocidad de flujo de 0,6 mL/min con un detector de índice de refracción para cuantificar xilosa, glucosa, arabinosa, hidroximetilfurfural (HMF) y furfural.



**Figura 10.** Cromatógrafo líquido de alta eficacia y columna cromatográfica Aminex HPX 87-H.

□ Contenido de lignina (lignina Klason) (TAPPI 222 om-02)<sup>[18]</sup>

Tras la hidrólisis ácida cuantitativa se obtiene un residuo sólido cuyo contenido es básicamente lignina. Este polímero tridimensional está compuesto de unidades de tipo fenólico fundamentalmente y es muy insoluble en ácido.

Los carbohidratos que contiene el material se hidrolizan y solubilizan en el ácido fuerte, pero no lo hace la lignina, la cual se filtra, seca y, posteriormente, se pesa para el cálculo de este valor. En este método la lignina Klason se define como un constituyente de la madera insoluble en ácido sulfúrico al 72%.

Si se quiere ir más allá, la lignina soluble se puede determinar en el filtrado de la lignina insoluble en ácido por espectrofotometría de absorción ultravioleta a

205 nm. El contenido total de lignina de la muestra sería el resultado de sumar la lignina insoluble en ácido con la lignina soluble.

#### 3.1. ANÁLISIS INMEDIATO DE LAS BIOMASAS LEGUMINOSAS

El análisis inmediato es uno de los primeros análisis que se realizó al carbón en la industria de la minería. Poco después fue un análisis que se implantó para todo tipo de materiales ya que da una visión global de la estructura y contenido de la materia prima de estudio. El análisis consiste en calentar el material en diversas condiciones durante períodos de tiempo variables para determinar la humedad (Hu), la materia volátil (MV), el carbono fijo (CF) y el rendimiento de cenizas (C).

En el cálculo del análisis inmediato de nuestras muestras utilizamos un analizador termogravimétrico (Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe system) aplicando el método ASTM D7582<sup>[19]</sup>. Las muestras de las distintas biomásas fueron sometidas a un calentamiento a velocidad constante hasta 525 °C tanto en condiciones de pirólisis como en combustión. Los dos procesos nos dan un valor de la humedad (Hu) simplemente analizando cuanta masa pierden las muestras entre 25 °C y 105 °C. La pirólisis consigue determinar la cantidad de volátiles (MV) que es el porcentaje de materia que se pierde en el proceso en base seca y la combustión permite calcular las cenizas (C). El carbono fijo (CF) se calcula como diferencia una vez conocidos los demás parámetros ( $CF = 100 - Hu - MV - C$ )<sup>[19]</sup>.

#### 3.2. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LAS BIOMASAS LEGUMINOSAS

El análisis elemental se define como la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en un amplio tipo de muestras orgánicas e inorgánicas, tanto sólidas como líquidas. En lo que a este estudio se refiere, es interesante conocer el contenido de estos elementos en las muestras sólidas de biomasa para conocer cómo se desarrollan los procesos termoquímicos y qué influencia tienen. Además, son parámetros claves en el cálculo de la cantidad estequiométrica de

oxígeno necesaria para que toda la muestra lignocelulósica se oxide (combustión) y para que el estudio de gasificación de biomasa, que sabemos trabaja con cantidades subestequiométricas de oxígeno, genere gases de un valor agregado notable.



**Figura 11.** Analizador elemental CHS (Eltra Helios CHS).

El análisis elemental de las muestras se realizó por duplicado en las instalaciones de la Universidad de Huelva con un analizador elemental CHS (Eltra Helios CHS) que permitió la determinación de carbono, hidrógeno y azufre, y, para añadir, se enviaron muestras al Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), centro de investigación adscrito a la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Sevilla, que cuenta con un analizador elemental CHN (Leco TruSpec CHN) mediante el cual se puede añadir el contenido en nitrógeno a los datos obtenidos. En lo que respecta al analizador de la Universidad de Huelva, antes de proceder al procesado en el analizador se calibró el equipo con muestras estándar en base a las normas estándar ASTM D3176-09<sup>[20]</sup> y, posteriormente, se analizaron por triplicado las muestras de leguminosas mediante un brazo robótico que introduce las capsulas de cerámica no reutilizables en el horno a 1.350 °C del equipo que analiza los gases generados mediante sensores de alta sensibilidad.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN ENERGÉTICA DE LAS BIOMASAS LEGUMINOSAS

Una referencia del poder calorífico de la biomasa es una característica muy importante a la hora de estudiar los distintos tratamientos termoquímicos de este tipo de materiales. Por ello, se determinan los poderes caloríficos a presión y volumen constantes en base seca de las muestras de estudio según las normas “CEN/TS 14918:2005 (E). Biocombustibles sólidos”<sup>[21]</sup>. Este proceso se lleva a cabo mediante calorimetría con un equipo Parr 3600 automatizado con bomba isoperibólica de combustión rodeada de un recipiente con agua, agitador y sensor de temperatura.



**Figura 12.** Calorímetro Parr 6200 automatizado con bomba isoperibólica.

Las muestras deben ser pretratadas para convertirlas en pellets para lo cual se dispone de una prensa modelo Parr 2811 Pellets Press que aplica a la muestra una presión elevada. Además, se debe calcular el contenido de humedad de las muestras para realizar el ajuste pertinente en el propio equipo del poder calorífico. El contenido de humedad se debe realizar homogeneizando y dejando reposar las muestras en la atmósfera del propio laboratorio durante dos días para evitar fluctuaciones.



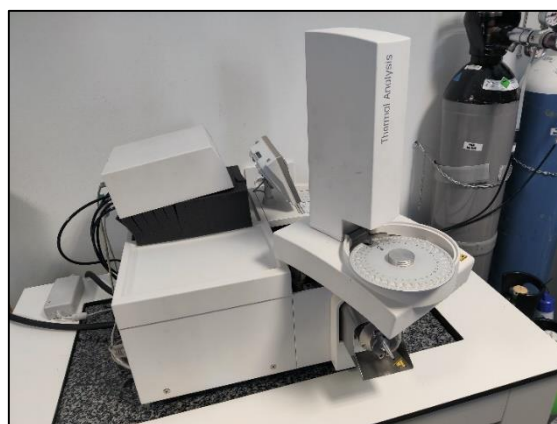
**Figura 13.** *Crisol de las muestras para su análisis mediante calorímetro con fusible.*

Una vez finalizada la medición, se recogen las aguas de lavado de la bomba calorimétrica y, si quedará algún resto, el fusible restante para realizar unas últimas correcciones del valor del poder calorífico. Este líquido se lleva a ebullición para eliminar el CO<sub>2</sub> que se produce en la medición y luego se valora mediante una solución de NaOH al 1%. Esta valoración y la medición del resto del fusible nos permite realizar unos últimos ajustes al poder calorífico final de las muestras.

#### **4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO**

Las experiencias termogravimétricas, que son el núcleo central de los estudios cinéticos de esta Tesis Doctoral, se llevaron a cabo mediante un analizador termogravimétrico (TGA) (Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe system). El sistema termogravimétrico fue previamente calibrado (25-1.100 °C) según la norma ASTM E1582-00 (Práctica estándar para la calibración de la escala de temperatura para termogravimetría)<sup>[22]</sup>. El equipo consta de una microbalanza de muy alta precisión, un horno, termopares y un sistema de inserción de gas conectado a un controlador de gas (GC 200 Mettler Toledo). Además, las muestras bien molidas y homogeneizadas que se insertan en pequeños crisoles de alúmina que se

introducen automáticamente en el horno mediante un robot, todo ello controlado por el software de Mettler Toledo. El equipo permite realizar mediciones termogravimétricas a velocidades de calentamiento desde 1 a 50 °C/min, en los intervalos de temperatura entre 25 y 1.100 °C, y operando con la atmósfera que se establezca previamente, incluso en intervalos con distintas condiciones. Para asegurar la correcta medición se trabaja con una masa de 10 mg de muestra en todas las experiencias asegurando que el crisol no se encuentre muy lleno para que los gases de evolución puedan fluir por la estructura lignocelulósica y los procesos no tengan limitaciones ni en cuanto a la transferencia de calor ni masa.



**Figura 14.** Analizador termogravimétrico con robot  
(Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe system).

El proceso más utilizado a lo largo de la tesis es la pirólisis, es decir, operar en ausencia de oxígeno. En este proceso los experimentos en TGA transcurren con atmósfera de nitrógeno de alta pureza (99,99%) con caudales de 15 mL/min. Los cálculos cinéticos pueden utilizar rampas de calentamiento de muy diversa índole, pero en este estudio se trabaja a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, añadiéndose 25 °C/min en el transcurso de la tesis como un dato que le da más consistencia a los parámetros cinéticos.



**Figura 15.** Sensor termogravimétrico de alta sensibilidad para análisis térmicos.

La combustión es un proceso de destrucción casi completa de la biomasa con poco interés científico en la actualidad, ya que está ampliamente estudiado en la producción de energía eléctrica al tratarse de una reacción exotérmica que produce, fundamentalmente, CO<sub>2</sub> y agua. No obstante, al tratarse del tratamiento termoquímico más extendido industrialmente se hace necesario introducirlo en la tesis y se lleva a cabo termogravimétricamente añadiendo oxígeno puro (99,98%) al horno donde se encuentra la muestra en su calentamiento. La adición de aire también generaría la oxidación de las muestras, sin embargo, se añade oxígeno de alta pureza para que la reacción sea lo más eficiente posible. Se opera con las mismas rampas de calentamiento que en la pirólisis (5, 10, 15, 20 y 25 °C/min), aunque en este caso con un caudal de 10 mL/min.



**Figura 16.** Plato rotativo de muestreo de crisoles del analizador termogravimétrico previo análisis (izquierda) y tras el análisis térmico (derecha).

El proceso más complejo e interesante objeto de estudio es la gasificación, para éste se requiere de un proceso de ejecución algo más sofisticado. En primer lugar, se requiere el cálculo del oxígeno estequiométrico de oxidación completa de la muestra de biomasa leguminosa. Una vez se tiene la distribución elemental de la muestra se llega a una “fórmula ficticia” del material lignocelulósico, del que se sabe que es una estructura polimérica mucho más compleja, y con ella se realiza un ajuste de reacción de oxidación calculando cuánto oxígeno es necesario para oxidar completamente 10 mg de muestra en el TGA. Para trabajar en condiciones de gasificación, se debe alimentar al horno con cantidades menores de oxígeno, también conocidas como subestequiométricas. Asimismo, cada experimento tarda una cantidad de tiempo distinta debido a que la velocidad de calentamiento es diferente en cada caso, por lo que se debe llegar a un compromiso entre cantidad de oxígeno alimentada, tiempo de operación y caudal de gas, lo que hace aún más complejo el proceso de gasificación. En los estudios de gasificación se adquirieron botellas de una mezcla estándar de oxígeno al 0,025% y 0,075% en peso junto con una matriz de nitrógeno, suministradas por la empresa Linde Gas España. Con ellas se realizaron los experimentos de gasificación al 0,25 y 0,50 de relación de equivalencia (ER), respectivamente. Eligiendo estas cantidades de oxígeno subestequiométricas en base a estudios bibliográficos donde se demuestra que entre 0,2 y 0,3 ER la gasificación de biomasa tiene un óptimo en lo que respecta a producción de gas de síntesis y la calidad energética del mismo<sup>[23]</sup>. Por lo tanto, operando a 0,25 ER tenemos un punto cercano a estos procesos industriales en gasificadores y operando a 0,50 ER, una cantidad algo más elevada para estudiar la cinética de la reacción y los cambios que se producen en la distribución de productos y su posible potencial tecno-económico.



**Figura 17.** Botellas de nitrógeno y oxígeno en la zona superior. Mezclas de oxígeno al 0,025% (derecha) y 0,075% en peso (izquierda) y dióxido de carbono (centro) en la zona inferior.

Cada uno de los experimentos termoquímicos de las muestras se dividió en tres fases: (i) calentamiento de la muestra de 25 a 105 °C con un caudal de gas inerte de 30 mL/min actuando como barrido de nitrógeno a un ritmo de calentamiento de 15 °C/min; (ii) mantenimiento de la temperatura a 105°C durante 5 minutos manteniendo el flujo y la atmósfera del primer paso para asegurar la pérdida de toda la humedad en la muestra; (iii) calentamiento de 105 a 800 °C, a varias velocidades de calentamiento (5, 10, 15, 20 y 25 °C/min) utilizando la atmósfera de gas correspondiente al proceso deseado con caudales de 30 mL/min, 15 mL/min y 10 mL/min para pirólisis, gasificación y combustión, respectivamente. La masa inicial de la muestra fue en todos los casos 10 mg, pesados en dos pasos: primero, autónomamente en balanza analítica y, a continuación, por la propia balanza analítica de altísima precisión del equipo de TGA. Los experimentos se realizaron por triplicado y se registraron los valores medios.



**Figura 18.** *Crisoles con muestras de biomasa y distintos tratamientos termoquímicos en analizador termogravimétrico (pirólisis, gasificación y combustión).*

## 5. ANÁLISIS CINÉTICO

El analizador termogravimétrico genera una serie de gráficos, conocidos como curvas termogravimétricas, los cuales no son más que multitud de datos de tiempo, temperatura y masa de la muestra con una precisión muy alta. Una vez se recogen en el software del sistema, se extraen y se procede a su procesado mediante hoja de cálculo. En estadios iniciales de la tesis, se estudió la cinética tomando los inicios de pérdida de humedad de la muestra, pero, una vez avanzados los estudios, se comprobó que eliminar esta zona hace que las reacciones de destrucción de los principales componentes de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina) sea más coherente y precisa, ya que la cantidad de agua de la muestra es muy heterogénea y depende de la especie y el tratamiento de la biomasa. Una vez se tienen las curvas termogravimétricas (TG), se procede a derivarlas para obtener una medida de la velocidad de pérdida de masa de la biomasa, las curvas derivadas termogravimétricas (DTG). Con estas representaciones gráficas se procede a los cálculos del parámetro cinético más deseado, la energía de activación ( $E_a$ ), definida como la energía mínima que necesita el proceso para dar inicio.

Dependiendo del método cinético utilizado, se requieren unos datos termogravimétricos u otros, aunque es común en casi todos los procesos isoconversionales detectar cuáles son las velocidades de pérdida de masa más elevadas de las muestras en cada intervalo de conversión estudiado y a qué temperatura se producen. Mediante la hoja de cálculo Excel es posible automatizar este proceso y obtener estos valores de una forma rápida, si bien es cierto, que requiere de una revisión y seguimiento, ya que dependiendo del proceso termoquímico suelen detectarse fallas en los picos de máxima degradación de componentes, como en el caso del pico de destrucción de la celulosa que suele ser el más pronunciado.

En el caso del método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), y una vez se tienen estos puntos clave en el rango de conversión deseado, se representan gráficamente  $\beta/T^2$  frente a  $1/T$  de la ecuación (21) en el apartado de Introducción para un valor constante de la relación de conversión, dando como resultado una gráfica de línea recta. A través de la pendiente de esta representación se obtiene la  $E_a$  multiplicando ese valor por la constante universal de los gases ideales,  $R$ . Hay muchos otros modelos cinéticos y ajustes específicos en cada tipo de reacción, pero los métodos isoconversionales son los que mejor describen la cinética tan compleja de pirólisis de leguminosas, y, para ser más precisos, el que mejor ajuste ofrece es el método de Kissinger-Akahira-Sunose.

No así cuando estudiamos varios procesos termoquímicos donde es necesario conceptualizar nuevas formas de entender el proceso como el modelo de distribución de energías de activación (DAEM) para arrojar luz sobre las distintas reacciones en entornos distintos como la gasificación. A efectos prácticos, el cálculo de las energías de activación cuando se analizan varios procesos termoquímicos (combustión, pirólisis y gasificación) se pueden estimar las  $E_a$  a partir de la ecuación de Arrhenius representando  $\ln(\beta/T^2)$  frente a  $1/T$  en el rango

de conversiones elegido para diferentes valores de  $\beta$ . Las energías de activación se pueden determinar en diferentes etapas de conversión a partir de las gráficas de Arrhenius de la ecuación (24) del aparatado de Introducción.

## 6. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Una vez las energías de activación han sido calculadas, los parámetros termodinámicos pueden ser determinados mediante estas primeras, algunos estos son el factor preexponencial (A) de la ecuación de Arrhenius, la entalpía ( $\Delta H$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), y entropía ( $\Delta S$ ) las cuales se obtienen siguiendo las siguientes ecuaciones<sup>[24]</sup>:

$$A = \frac{\beta \cdot E_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T_m}\right)}{(R \cdot T_m^2)} \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$\Delta H = E_a - R \cdot T_\alpha \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$\Delta G = E_a + R \cdot T_m \cdot \ln\left(\frac{K_B \cdot T_m}{h \cdot A}\right) \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad \text{Ecuación (4)}$$

donde,  $T_m$  representa la temperatura en el pico de la gráfica DTG,  $T_\alpha$  es la temperatura que da el mayor grado de conversión  $\alpha$ ,  $K_B$  es la constante de Boltzmann ( $1,3806 \cdot 10^{-23}$  J/K) y  $h$ , la constante de Planck ( $6,6261 \cdot 10^{-34}$  J·s).

## 7. SISTEMA DE LA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISIS/GASIFICACIÓN

Para los experimentos de pirólisis se utilizó un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio (empresa PID Eng&Tech Micromeritics), diseñado por la Universidad de Huelva en colaboración con el Centro de Investigación de Tecnologías de Procesos y Productos Químicos (Pro<sup>2</sup>TecS) (Figura 19). El sistema de pirólisis de *L. leucocephala* de este estudio está ubicado en los laboratorios docentes de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) en Huelva (España).



**Figura 19.** Planta piloto de pirólisis/gasificación con reactor de lecho fluidizado.

La tolva es el primer paso en el proceso de pirólisis, la biomasa es cargada previo al inicio del proceso y transportada a través de un sistema de tornillo sin fin al interior del reactor con un tubo de acero de 2,25 cm de diámetro. Poco tiempo después, la biomasa se alimenta al reactor vertical de lecho fluidizado a través de un tubo horizontal de 41,5 cm de longitud y 2,85 cm de diámetro. El tiempo teórico de residencia de los sólidos en el reactor se ha determinado como la relación entre las condiciones fluidodinámicas del gas inyectado en el fondo del reactor en cuanto a temperatura, presión, densidad y velocidad, y la termodinámica del lecho de arena en su interior referida a su densidad, tamaño,

temperatura y conductividad térmica. El tiempo de residencia de los sólidos es controlado por el flujo de gas inyectado, el cual puede ser controlado por software y varía aproximadamente entre 2,8 y 4 segundos para condiciones de 600 °C y biomasa micronizada. La energía térmica necesaria para completar la reacción es proporcionada por un calentador eléctrico de zona múltiple con tres zonas independientes. En cada zona se instalan dos fibras cerámicas para alojar las resistencias calefactoras. La temperatura en cada zona del reactor es medida y controlada por tres sensores de temperatura a lo largo del reactor para asegurar una temperatura uniforme y para comprobar que no hay un perfil de temperatura axial. El reactor es donde tiene lugar la reacción de pirólisis/gasificación. Consiste en un reactor de lecho fluidizado de acero inoxidable con una temperatura máxima de operación de 850 °C y presión atmosférica. El reactor está dividido en dos zonas: una zona de reacción y una zona de freeboard. La zona de reacción es donde tienen lugar las reacciones, es la parte inferior del reactor (aproximadamente 75,8 cm) donde se carga la arena/catalizador y donde permanece antes de ser fluidizado. En el interior del reactor hay una placa de distribución, instalada justo debajo de la entrada de alimentación, para asegurar que el lecho permanezca siempre en la misma posición. Los gases fluyen hacia arriba a través de la placa de distribución y fluidifican el lecho. La zona de freeboard, con una extensión de aproximadamente 128,2 mm, se encuentra en la zona superior del reactor y es donde se reduce la velocidad de los gases para evitar que una gran cantidad de sólidos salga del reactor. Además, hay un transmisor de presión diferencial para medir la caída de presión generada por la longitud del lecho y dos transmisores de presión para medir la presión en la parte superior e inferior del reactor. Los datos se recopilaron cada segundo para cada período de operación o mantenimiento utilizando el mismo software que controla toda la planta piloto, software Process@ (V. 4.19.2.0., 09/07/2021, licencia OPC SERVER M85X40297).



**Figura 20.** Reactor de lecho fluidizado con horno externo dividido en 3 zonas.

El sistema de limpieza de gases está ubicado a la salida del reactor y consta de dos ciclones, conectados en serie, que eliminan el carbón y las cenizas presentes en los gases calientes provenientes del reactor y acaban siendo depositados en recipientes de almacenamiento. Cada ciclón es calentado por una resistencia eléctrica que contiene un termopar externo y un termopar interno. Finalmente, hay un filtro de alta temperatura de 100 micras para eliminar las partículas más pequeñas de la corriente de gas del producto que no son eliminadas por los ciclones. Ambos ciclones, el filtro y las líneas de proceso entre ellos se calientan a 450 °C para evitar la condensación de alquitrán.

El sistema de condensación de gas comienza con un intercambiador de calor tubular para enfriar los gases calientes y condensar el alquitrán y la corriente gaseosa. La temperatura a la salida del intercambiador de calor está controlada por una válvula que regula la entrada del fluido refrigerante al intercambiador de calor, en la mayoría de los casos agua. El líquido condensado y el agua se recogen en un recipiente con camisa de refrigeración, el primer condensador, en la parte inferior del intercambiador de calor. Los líquidos condensados se retienen, mientras que la salida de gas va al segundo condensador para recoger más

alquitrán y agua. Finalmente, los gases producto son enviados a los filtros coalescentes. Hay dos válvulas manuales de tres vías para enviar los gases al primer o segundo filtro. Una vez que uno de estos filtros está saturado, el operador debe conmutar las válvulas para dirigir los gases al otro filtro. La cantidad de productos de gas producidos durante el proceso se mide con un medidor de gas húmedo. Este medidor de gas húmedo está equipado con un transmisor de presión absoluta y un termopar para la normalización directa del valor medido. También se instala una válvula de retención aguas arriba de este sistema de medición para evitar la sobrepresión dentro del instrumento. Además, la válvula de aguja permite al usuario tomar muestras del gas producto antes de que ingrese al medidor de gas húmedo.



**Figura 21.** Depósitos de condensación de líquidos y sistema de filtros.

El diseño experimental determina las condiciones específicas de cada ensayo de pirólisis. Para cada experimento en particular, se pirolizaron 500 g de *L. leucocephala*. Los productos de pirólisis se denominan: “biocarbón crudo”, el carbón recogido por el primer ciclón; “biocarbón fino”, el carbón recogido por el segundo ciclón; “fase oleosa”, el líquido recogido por el primer condensador; “fase acuosa”, el líquido recogido por el segundo condensador; y fracción de “gases no condensables”.

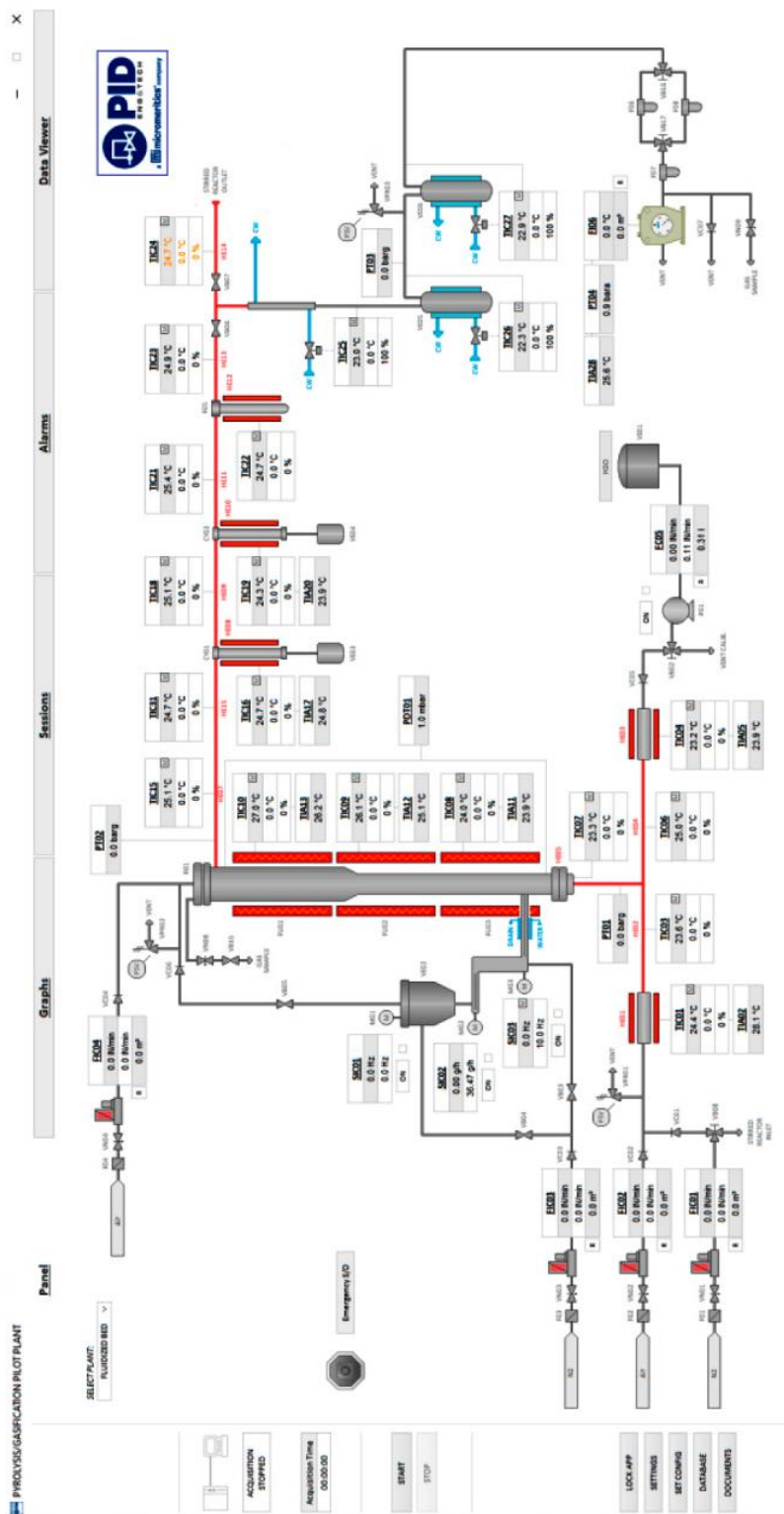


Figura 22. Diagrama de la planta piloto para su control mediante software.

### *7.1. OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE PIRÓLISIS/GASIFICACIÓN*

Previo a la realización de cada uno de los experimentos en planta piloto hay que realizar una serie de puestas a punto y mantenimiento que garanticen la fiabilidad y precisión de los resultados obtenidos. El primer paso es calibrar la materia prima con la tolva desacoplada para determinar cuanta cantidad de biomasa se alimenta al reactor con una recta de calibrado y así realizar un correcto balance de masas en el sistema. Cargado el material y calibrado debidamente, se acopla la tolva al sistema y se realiza una prueba de estanqueidad de la planta para comprobar que no haya fugas de gas por ninguna zona.

Cuando la planta está a la temperatura deseada y se va a proceder a alimentar biomasa, se debe realizar unos test de fluidización para calcular cuál es el mínimo caudal que produce este efecto de fluidización de la arena en el reactor, ya que a cada temperatura y condiciones es un valor diferente, es el conocido como caudal mínimo de fluidización. Este parámetro es fundamental, siendo una de las variables que se optimizarán en los estudios de la Tesis, y que se suele trabajar en condiciones de entre 2 y 4 veces el caudal mínimo de fluidización en los reactores de pirólisis a nivel industrial para conseguir un equilibrio entre producción de líquidos, economía del proceso, buena fluidodinámica del sistema y recuperación de productos. Una vez delimitadas las condiciones del experimento se puede alimentar biomasa al reactor. En cada prueba se alimentan 500 g, establecidos con un caudal másico de 1 Kg/h durante 30 min, momento en el que se deja de alimentar biomasa, y se deja circular nitrógeno durante 30 min más para garantizar que todo el material ha reaccionado y cada fracción se ha separado en su respectivo sistema de recuperación.

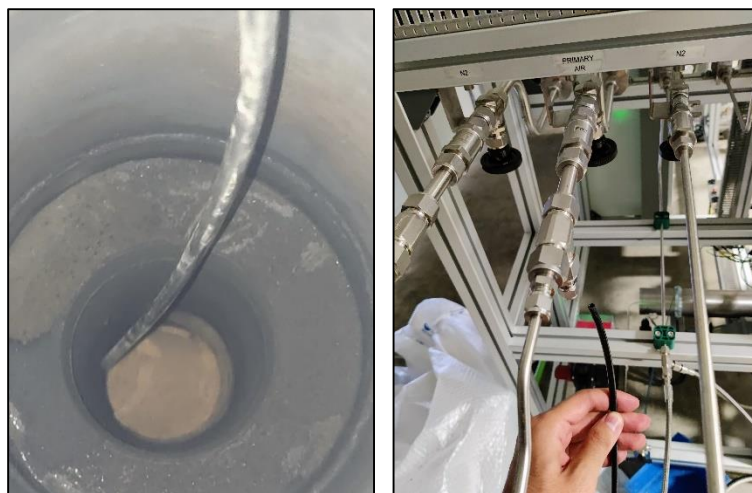
Cuando se termina la operación se deja enfriar la planta para mayor seguridad y, tras un tiempo prudencial, se pueden abrir los ciclones y los condensadores para recoger el biocarbón y el bio-oil, comprobando así la masa obtenida para poder

calcular su respectiva conversión. Aunque esta situación en cuanto a la recogida de muestras sería la ideal, el balance de materia en los estudios se realiza de una manera distinta. En primer lugar, el caudal de gas orgánico generado por la reacción es el parámetro más fácilmente cuantificable gracias al medidor de gas húmedo, se obtiene simplemente por diferencia con los caudales de nitrógeno introducidos en la planta como gas de fluidización y de antirretorno a la tolva. A continuación, se obtiene la cantidad del líquido almacenado en los condensadores una vez acabada la operación, para ello, se pesan el bio-oil obtenido en cada condensador y el recogido en los filtros de coalescencia. Por último, el biocarbón recogido en los ciclones, aunque en mucha cantidad a bajas temperaturas, no es la cantidad de sólido convertida total porque tiende a acumularse en el filtro metálico y, además, en las paredes y la arena del reactor de lecho fluidizado, por lo que la mejor opción para conocer la cantidad generada sea calcularla por diferencia una vez conocidas las dos primeras fracciones (líquida y gas).



**Figura 23.** Tareas de limpieza del biocarbón en el filtro metálico de partículas sólidas.

Con el objetivo de asegurar buenos datos de balances de materia en la planta entre cada experimento se hizo pasar aire por la planta, previo calentamiento a 600 °C, para quemar todo resto de material no reaccionado y carbón. Además, se limpia el filtro metálico y todo el sistema de condensación para que los productos obtenidos en cada experiencia sean lo más independientes de las demás pruebas posible.



**Figura 24.** Tareas de extracción de la arena del reactor de lecho fluidizado (izquierda) y sistema de inserción de gas de fluidización a la planta piloto (derecha).

## 8. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC/MS) acoplada a un sistema de desorción térmica (TD) es el método utilizado para la caracterización de fracciones líquidas y gaseosas en la Tesis Doctoral, ya que combina la capacidad de separación del cromatógrafo de gases con la capacidad de identificación de compuestos del espectrómetro de masas. Método en el que las muestras se volatilizan y se inyectan en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. En este caso, la fase móvil no interactúa con las moléculas analizadas, sino que su única función es transportar los analitos a través de la columna donde se produce la separación de

éstos en función de su volatilidad y afinidad por la columna. Los componentes separados pasan al espectrómetro de masas, donde son ionizados y fragmentados en iones cargados. Estos iones se separan en función de su masa y carga ( $m/z$ ), y se detectan para generar un espectro de masas característico de los compuestos presentes en la muestra. Mediante el análisis de estos espectros de masas (comparación con espectroteca de referencia, NIST11), es posible identificar y cuantificar los compuestos presentes en la muestra analizada.

El equipo TD/GC-MS (TD-20, GC-MS QP8030 Ultra System, Shimadzu, Tokio, Japón) está ubicado en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Experimentales del campus de El Carmen, de la Universidad de Huelva.

En estas instalaciones también se dispone de otro cromatógrafo de gases – espectrómetro de masas (GCMS-QP2010SE, Shimadzu, Tokio, Japón) en el que se acopló un nuevo detector de conductividad térmica (Equipo GC-TCD) el cual se ha utilizado para la determinación de los gases permanentes producidos en los procesos termoquímicos. El detector de conductividad térmica (TCD) se basa en la diferencia en la conductividad térmica de los componentes ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ , en nuestro caso) de una muestra de gas. Funciona mediante el paso de corriente eléctrica a través de un filamento caliente. Los compuestos que son más conductores térmicos que el gas de arrastre (Helio) enfrían el filamento, aumentando la resistencia y reduciendo la corriente. La medición de la corriente eléctrica permite cuantificar la concentración de estos componentes en la muestra de gas.

### *8.1. CROMATOGRAFÍA DE GASES DE LA FRACCIÓN GASEOSA DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS*

Las muestras de gases analizadas en este trabajo se recogen a la salida del horno del TGA y de la planta piloto en tubos de desorción térmica de vidrio fritado (longitud: 88,9 mm; diámetro exterior: 6,35 mm, Supelco, Bellefonte, Pensilvania,

EE.UU.). Estos tubos contienen 100 mg de Tenax® TA (80-100 mesh adquiridos de Supelco, Bellefonte, Pensilvania, EE.UU.) empaquetados en capas de lana de vidrio silanizada. Los tubos de desorción térmica fueron analizados en el equipo TD/GC-MS por cromatografía de gases – espectrometría de masas después del muestreo. La desorción de tubos se ha llevado a cabo utilizando una unidad de sistema de desorción térmica (TD-20, Shimadzu, Tokio, Japón) equipada con una columna HP-5 MS (longitud: 60 m, diámetro interior: 0,25 mm, espesor de película: 0,25 µm, J&W Scientific, Agilent Technologies, Santa Clara, California, EE.UU.) e incluía 2 pasos: desorción de tubo y trampa de desorción. En el paso de desorción, el tubo TD se calentó rápidamente a 280 °C durante 10 min para garantizar la desorción completa utilizando helio (línea base 5.0, Afrox SA) como gas portador a 10 mL/min y flujo de split de 40 mL/min (relación de split de 2,5). A continuación, los volátiles liberados se atraparon en una trampa fría a -16 °C. En la etapa de desorción de la trampa, la trampa fría se desorbió a 280 °C durante 8 min con un flujo de helio de 1,3 mL/min a través de la línea de transferencia al GC-MS con flujo de split de 40 mL/min. La línea de transferencia se mantuvo a 280 °C para evitar la condensación de volátiles. Para evitar la adsorción irreversible de los compuestos poco volátiles por el material adsorbente en los tubos de TD, el flujo de gas portador tanto en las etapas de desorción del tubo como de la trampa fue en sentido inverso, desde el extremo posterior al extremo de muestreo del tubo/trampa de TD. Antes de cada análisis se realizó una pre-purga de 3 minutos del sistema a un flujo de helio de 1 mL/min y a temperatura ambiente para reducir el oxígeno y/o la humedad en el sistema.

El espectrómetro de masas trabajó en modo scan en un rango de 41-450 m/z. Los compuestos orgánicos volátiles se identificaron por comparación de los espectros de masas con los de la base de datos de la espectroteca NIST11 utilizando 1-bromo-3-clorobenceno como patrón interno. Para el control y análisis

de los datos de los espectros de masas obtenidos se utilizó el software GCMS Postrun Analysis Shimadzu. El espectrómetro de masas se calibró con perfluorotributilamina (PFTBA).

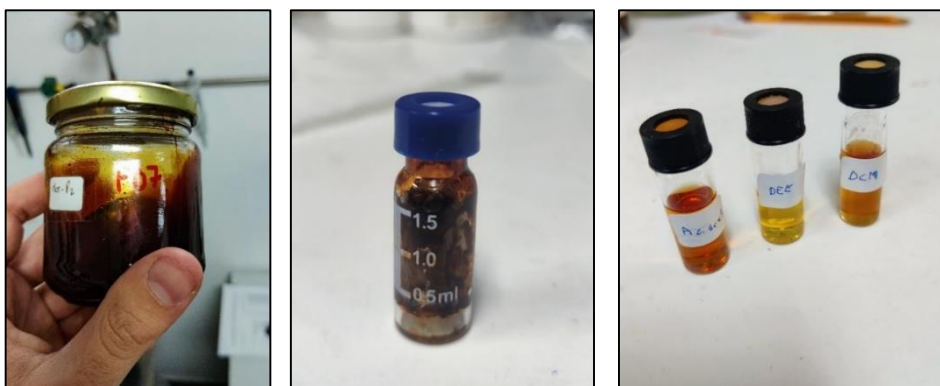


**Figura 25.** Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC/MS).

## 8.2. CROMATOGRAFÍA DE GASES DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS

En cuanto a las muestras de líquidos pirolíticos, la determinación de los compuestos orgánicos se ha realizado también mediante cromatografía de gases - espectrometría de masas en un equipo TD/GC-MS. En primer lugar, las muestras de bio-oil obtenidos en condiciones óptimas de funcionamiento de la planta se liofilizaron a 0,6 mbar y  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un liofilizador Telstar Cryodos (Telstar, Terrassa, España) durante 2 días para eliminar toda el agua del bio-oil. Después de la liofilización, las muestras se secaron bajo nitrógeno y se añadieron 50  $\mu\text{l}$  de piridina y BSTFA/TMCS (90:10), seguido de incubación durante 30 min a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los extractos derivados de trimetilsililo (TMS) se diluyeron (1:25) con  $\text{CHCl}_3$  y se inyectó 1  $\mu\text{l}$  en el cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas (GC-

MS/MS, modo SIM) (GC-MS QP8030 Ultra System, Shimadzu, Tokio, Japón). Los compuestos derivados de TMS se separaron mediante un HP-5 MS (longitud de columna: 60 m, diámetro interior: 0,25 mm, espesor de película: 0,25  $\mu\text{m}$ , J&W Scientific, Agilent Technologies, Santa Clara, California, EE.UU.). El horno de GC se programó de la siguiente manera: 50 °C durante 2 min, aumentado a 8 °C/min hasta 280 °C, mantenido durante 2 min. Se realizó una segunda rampa de 50 °C/min hasta alcanzar una temperatura final de 300 °C y se mantuvo durante 2 min. Se ha utilizado helio como gas portador a un caudal constante de 1,20 mL/min. Las temperaturas de inyección (modo split 10:1), de la línea de transferencia y de la fuente de ionización se mantuvieron a 250, 280 y 230 °C, respectivamente. El espectrómetro de masas se hizo funcionar en modo scan en un rango de 50-800 m/z. Los derivados de TMS se identificaron mediante comparación de sus espectros de masas con los de la base de datos de la espectroteca NIST11. Se utilizó GCMS Postrun Analysis Shimadzu para el control y análisis de los datos. El espectrómetro de masas se calibró con perfluorotributilamina (PFTBA).



**Figura 26.** Muestra cruda (izquierda), muestra liofilizada (centro) y muestras disueltas (derecha) de bio-oil de *L. leucocephala* de planta piloto.

*8.3. CROMATOGRAFÍA CON CONDUCTÍMETRO DE GASES PARA LA MEDICIÓN DE GASES PERMANENTES DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS*

En cuanto a los gases permanentes como H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, generados en la planta piloto, se analizaron en el equipo GC-TCD muestras resultado de experimentos a tres temperaturas de reacción diferentes (400, 500 y 600 °C) en el reactor y se recolectaron a la salida de la planta piloto de pirólisis/gasificación. Los gases se recogieron en bolsas Tedlar de 1 L (Supelco, Bellefonte, Pennsylvania, USA) hasta su completo llenado. Las muestras de las bolsas se analizaron por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica utilizando una columna Carboxplot P7 (longitud: 25 m, diámetro interior: 0,53 mm y espesor de película: 0,25 μm) (Agilent Technologies, Palo Alto, California, EE.UU.). El cromatógrafo está equipado con un sistema de válvula de automuestreo de gas y “sample loop” de 1 mL que permite la inyección controlada de gas. Se realizaron análisis cuantitativos para hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Para las medidas se realizó previamente una recta de calibración con cinco puntos a diferentes concentraciones utilizando la mezcla de gases estándar y luego se ha estimado la respuesta dada por las muestras de la planta piloto de pirólisis. La mezcla estándar se preparó en Bolsa Tedlar de 1 L a partir de la mezcla de gases permanentes (4% O<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub>, 20% CO, 20% CO<sub>2</sub> y 10% CH<sub>4</sub> en matriz de He) suministrada por Abelló Linde S.A. (Barcelona, Spain) y diseñada a partir de los respectivos gases puros.



**Figura 27.** Cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica.

## 9. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DEL BIO-OIL

Se llevaron a cabo una serie de pruebas sobre las propiedades fisicoquímicas del bio-oil. Se midió el contenido de humedad de la materia prima de *L. leucocephala* antes de ingresar al reactor de pirólisis calentándola a 105 °C durante 2 horas para tener referencias en cuanto a la calidad del bio-oil obtenido. El Poder Calorífico Bruto (GCV, volumen constante) se ha determinado según las normas "CEN/TS 14918:2005 (E). Biocombustibles Sólidos - Método para la determinación del poder calorífico"<sup>[21]</sup>. Para la determinación del GCV se utilizó un calorímetro con bomba isoperibólica automática Parr 6200 (Parr Instrument Company, Moline, Illinois, EE.UU.). En este caso no fue necesaria la formación de pellets, sino que se utilizó la capsula directamente con 2 g de bio-oil, técnica que se utiliza también para medir el poder calorífico de combustibles líquidos en este equipo. El porcentaje de agua en el bio-oil se calculó mediante el método de titulación de Karl Fisher D1744 (Karl-Fischer Titrators, Mettler-Toledo S.A.E., Barcelona, España)<sup>[25,26]</sup>. El contenido de sólidos en el bio-oil obtenido se

determinó mediante el método D7579<sup>[27]</sup>. Este método describe un procedimiento de filtración destinado a todos los rangos de concentración de sólidos de pirólisis. La viscosidad del líquido pirolítico se midió con un viscosímetro modelo DV2T (Brookfield, EE.UU.). La densidad del bio-oil se midió utilizando el método estándar ASTM D1298 que se usa típicamente para petróleo crudo y productos líquidos petroquímicos por el método del hidrómetro<sup>[28]</sup>. El contenido de azufre se ha determinado utilizando el método ASTM D4294 por espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF), una técnica analítica no destructiva que se utiliza para obtener información elemental de los diferentes tipos de materiales<sup>[25]</sup>. El contenido de cenizas del bio-oil se midió de acuerdo con el método estándar ASTM D482, el cual se trata de un método termogravimétrico<sup>[25]</sup>. Este método cubre la determinación de cenizas en el rango de 0,001 a 0,180% en masa en combustibles de petróleo típicos. Finalmente, se ha determinado la acidez o alcalinidad (pH) del bio-oil mediante un método de valoración potenciométrica D664 en un pH-metro (Crison pH meter Basic 20, Crison Instruments, Barcelona, España)<sup>[25]</sup>.

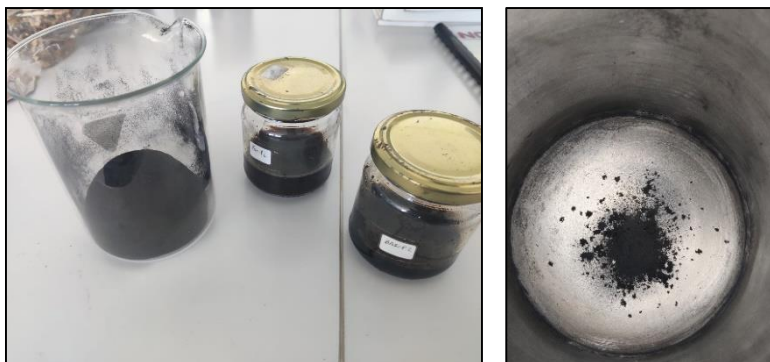


**Figura 28.** Muestra de bio-oil pirolítico de *L. leucocephala* obtenida en la planta piloto (izquierda) junto a un conductímetro (centro) y pH-metro (derecha).

## 10. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DEL BIOCARBÓN

Se midieron varias propiedades de interés sobre la fracción sólida obtenida de la pirólisis de *L. leucocephala* en forma de biocarbón a tres temperaturas de reacción (400, 500 y 600 °C). Para una mejor interpretación de los resultados, las propiedades que se enumeran a continuación también se midieron en la materia prima sin tratar, a excepción del pH y la conductividad eléctrica. Se ha determinado el poder calorífico bruto (GHV) según las normas "CEN/TS 14918:2005 (E). Biocombustibles Sólidos - Método para la determinación del poder calorífico"<sup>[21]</sup>. El GHV se ha medido utilizando un calorímetro con bomba isoperibólica automático Parr 6200 (Parr Instrument Company, Moline, Illinois, EE.UU.). La distribución de carbono, hidrógeno y azufre en el biocarbón se analizó simultáneamente utilizando un analizador elemental (automuestreador Eltra Helios C/H/S Analyzer, Haan, Alemania). Se han seguido las directrices estándar para la determinación de carbono, hidrógeno (NF EN 15104:2011) y azufre (NF EN 15289:2011)<sup>[29,30]</sup>. Para determinar el contenido de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas, se han realizado en el equipo de TGA (analizador termogravimétrico Mettler Toledo/sistema DSC1 STARe) una serie de análisis termogravimétricos de pirólisis y combustión, determinando cuánta agua pierden las muestras a 110 °C, la ceniza remanente en una combustión a 600 °C, la materia volátil que pierden las muestras en ausencia de oxígeno y el carbono fijo por diferencia con los demás parámetros<sup>[19]</sup>. Además, también se ha calculado el contenido de oxígeno por diferencia (CEN/TS 14961, 2005)<sup>[31]</sup>, teniendo en cuenta el porcentaje de cenizas. Una muestra de biocarbón se secó al aire y se pulverizó en partículas finas (<2 mm). Para realizar el análisis de pH y conductividad se pesó 1 g de la muestra y se agregó 20 mL de agua desionizada. La mezcla se agitó mecánicamente a temperatura ambiente durante 1 hora (placa de agitación giratoria Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Alemania). Pasado este tiempo, se dejó estabilizar la suspensión durante 30 min. En este punto, se recogió la suspensión

y se midió el pH y la conductividad eléctrica con un pH-metro (Crison pH meter Basic 20, Crison Instruments, Barcelona, España) y un conductímetro (Crison EC meter GLP 31, Crison Instruments, Barcelona, España)<sup>[32]</sup>.



**Figura 29.** Muestras de biocarbón pirolítico de *L. leucocephala* obtenido a distintas temperaturas de reacción (izquierda) y biocarbón en el fondo del depósito del ciclón (derecha).

## 11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Leucaena leucocephala* in Flora of China @efloras.org. [http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora\\_id=2&taxon\\_id=200012201](http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=2&taxon_id=200012201) (accessed April 14, 2023).
- [2] Perennial shrub or small tree of the Fabaceae family which grows to a height of 5–6m and almost to the same diameter, FAO. <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/Gbase/data/pf000473.htm> (accessed April 14, 2023).
- [3] J.A. González Duque, Investigación del tagasaste (“*Chamaecytisus proliferus* (L.F.) Link ssp. *proliferus* var. *palmensis*”) en el suroeste de España (Huelva), localización: campos experimentales de la Granja Escuela de la Excm. Diputación Provincial de Huelva. (2000). [https://columbus.uhu.es/discovery/fulldisplay?context=L&vid=34CBUA\\_UHU:VU1&tab=Everything&docid=alma991004785149704993](https://columbus.uhu.es/discovery/fulldisplay?context=L&vid=34CBUA_UHU:VU1&tab=Everything&docid=alma991004785149704993) (accessed April 16, 2023).
- [4] C. Correa, E.A. Directores, : Balbino, G. Criado, E. Barquín Díez, Leguminosas arbustivas endémicas de Canarias. Interés como recurso forrajero y para la conservación del suelo, (2001). <https://riull.ull.es/xmlui/handle/915/12313> (accessed April 16, 2023).

- [5] *Prosopis alba* Griseb., Missouri Botanical Garden. <http://legacy.tropicos.org/Name/13032079> (accessed April 17, 2023).
- [6] *Prosopis alba*, Wikipedia, la enciclopedia libre. [https://es.wikipedia.org/wiki/Prosopis\\_alba](https://es.wikipedia.org/wiki/Prosopis_alba) (accessed April 17, 2023).
- [7] J.H. Heering, R.C. Gutteridge, *Sesbania grandiflora* (L.) Poirlet, PROSEA (Plant Resources of South-East Asia) Foundation, Bogor, Indonesia (1992). <https://www.feedipedia.org/node/4455> (accessed April 17, 2023).
- [8] V. Heuzé, G. Tran, D. Bastianelli, F. Lebas, *Sesban* (*Sesbania sesban*). Feedipedia, a programme by INRAE, CIRAD, AFZ and FAO (Last updated on October 6, 2015). <https://www.feedipedia.org/node/253> (accessed April 18, 2023).
- [9] A.A. Shqueir, D.L. Brown, S.J. Taylor, I. Rivkin, K.C. Klasing, Effects of solvent extractions, heat treatments and added cholesterol on *Sesbania sesban* toxicity in growing chicks, *Anim. Feed Sci. Technol.* 27 (1989) 127–135. [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(89\)90137-5](https://doi.org/10.1016/0377-8401(89)90137-5).
- [10] R. Tapias, M. Fernández, J. Alaejos, L. Salvador, P. Alesso, J.A. González-Duque, A. Alfaro, F. López-Baldovín, M.J. Díaz-Blanco, Leguminosas leñosas de rápido crecimiento como cultivos energéticos en el Suroeste de la Península Ibérica, *Boletín del CIDEU.* 5 (2008) 135–147. <https://www.uhu.es/cideu/PreWeb/Boletin/Boletin5/BolInf5CIDEU135-147.pdf>
- [11] P. Felker, D. Smith, C. Wiesman, R.L. Bingham, Biomass production of *Prosopis alba* clones at two non-irrigated field sites in semiarid south Texas, *For. Ecol. Manage.* 29 (1989) 135–150. [https://doi.org/10.1016/0378-1127\(89\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0378-1127(89)90045-5).
- [12] R.S. Malik, D. Dutt, C.H. Tyagi, A.K. Jindal, L.K. Lakharia, Morphological, anatomical and chemical characteristics of *Leucaena leucocephala* and its impact on pulp and paper making properties, *J. Sci. Ind. Res. (India).* 63 (2004) 125–133. <https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/17514/1/JSIR%2063%282%29%20125-133.pdf>
- [13] M. Fernández, J. Alaejos, E. Andivia, P. Madejón, M.J. Díaz, R. Tapias, Short rotation coppice of leguminous tree *Leucaena* spp. improves soil fertility while producing high biomass yields in Mediterranean environment, *Ind. Crops Prod.* 157 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112911>.
- [14] T-257, Sampling and preparing wood for analysis, *Tappi Test Methods.* T-257 cm-0 (2002).
- [15] T-249, Carbohydrate Composition of Extractive-Free Wood and Wood Pulp by Gas-Liquid Chromatograph, *Tappi Test Methods.* T 257 cm-8 (1985).
- [16] T-204, Solvent extractives of wood and pulp, *Tappi Test Methods.* T-204 cm-0 (2007).

- [17] TAPPI, T211 Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C, TAPPI Stand. Test Methods. T211 om-02 (2007).
- [18] Tappi, Lignin in Wood and Pulp. T222 Om-02 (2011).
- [19] Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. ASTM D7582-15 (2016).
- [20] Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke. ASTM D3176-15 (2016).
- [21] Solid bio fuels - method for the determination of calorific value. CEN/TS 14918:2005 (2005).
- [22] Standard Practice for Calibration of Temperature Scale for Thermogravimetry. ASTM E1582-93 (2017).
- [23] D.S. Upadhyay, A.K. Sakhiya, K. Panchal, A.H. Patel, R.N. Patel, Effect of equivalence ratio on the performance of the downdraft gasifier – An experimental and modelling approach, *Energy*. 168 (2019) 833–846. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.133>.
- [24] X. Yuan, T. He, H. Cao, Q. Yuan, Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods, *Renew. Energy*. 107 (2017) 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.026>.
- [25] P.K. Kanaujia, Y.K. Sharma, U.C. Agrawal, M.O. Garg, Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 42 (2013) 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.009>.
- [26] Karl Fischer Volumetric Titration theory and Practice, Printed by Radiometer Analytical SAS. (2007) 1–14.
- [27] Standard Test Method for Pyrolysis Solids Content in Pyrolysis Liquids by Filtration of Solids in Methanol. ASTM D7579-09 (2019).
- [28] Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. ASTM D1298-12b(2017)e1 (2023)
- [29] Solid Biofuel - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. BS EN ISO 16948:2015, BSI Stand. Publ. (2015).
- [30] Solid Biofuel - Determination of total content of sulfur and chlorine. UNE-EN 15289 (2011).
- [31] E. Alakangas, J. Valtanen, J.E. Levlín, CEN technical specification for solid biofuels- Fuel specification and classes, *Biomass and Bioenergy*. 30 (2006) 908–914. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.001>.
- [32] K.T. Klasson, Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results, *Biomass and Bioenergy*. 96 (2017) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.011>.

# CAPÍTULO 4

ANÁLISIS CINÉTICO, TERMODINÁMICO  
Y DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE  
DIFERENTES BIOMASAS LEGUMINOSAS  
MEDIANTE EL MÉTODO DE KISSINGER-  
AKAHIRA-SUNOSE Y CROMATOGRFÍA DE  
GASES /ESPECTROMETRÍA DE MASAS



## 1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento en cuanto a pérdida de masa en tratamientos termoquímicos se determina comúnmente mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los experimentos termogravimétricos con muestras muy pequeñas y variando las velocidades de calentamiento pueden dar como resultado un régimen cinético de alta fiabilidad con pocas limitaciones en cuanto a la transferencia de calor y masa, esto permite estudiar los mecanismos de conversión mediante el análisis de las curvas TGA y sus respectivas curvas derivadas (DTG)<sup>[1]</sup>. Los métodos isoconversionales permiten evaluar la evolución de la energía cinética efectiva de la reacción sin asumir un modelo de reacción<sup>[2]</sup>, lo que indica una dependencia del grado de conversión que refleja indirectamente la complejidad de las reacciones y mecanismos de los tratamientos termoquímicos de la biomasa. Existen numerosos métodos cinéticos isoconversionales, como primera aproximación se le aplicará el método integral de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) a la pirólisis de las muestras de biomasa leguminosa seleccionadas para la Tesis Doctoral: *Leucaena leucocephala*, *Chamaecytisus proliferus*, *Prosopis alba* y *Sesbania sesban*.

Otro aspecto a considerar en los tratamientos termoquímicos es la conversión de biomasa en productos químicos y, en última instancia, biocombustibles. La pirólisis produce una mezcla de gas, bio-oil y biocarbón, que también es el paso inicial en los procesos de gasificación, por lo que el análisis de estos productos es fundamental para comprender la calidad de las materias primas. La desorción térmica/cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (TD/GC-MS) es una técnica que permite el análisis de pequeñas muestras de compuestos volátiles y se ha aplicado con éxito a la pirólisis de biomasa lignocelulósica. Si bien este método es muy útil, tiene la desventaja de dar como resultado un alto número de compuestos que se superponen en el mismo tiempo de retención,

dificultando su tratamiento, esto se debe a la compleja estructura lignocelulósica. Este proceso se aplicará en el estudio como herramienta para evaluar el potencial de los productos de pirólisis de las biomásas leguminosas<sup>[3,4]</sup>.

Por lo tanto, el objetivo de este capítulo es cuantificar las características de conversión de varias biomásas leguminosas aplicando técnicas termogravimétricas de pirólisis. Se han elegido *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban*, como biomásas leguminosas leñosas de alto rendimiento para este fin. Además, se realiza un estudio de los compuestos generados durante la degradación pirolítica de la biomasa leguminosa en los puntos más distintivos (picos de máxima degradación de hemicelulosa y celulosa) mediante Py-GC/MS. Con estos datos se pueden obtener interesantes resultados y aproximaciones para comprender el comportamiento de las biomásas seleccionadas y sus constituyentes en tratamientos termoquímicos. Estos datos podrían ayudar a la industria en la implantación de nuevos equipos y procesos, así como rutas de producción más sostenibles para productos de alto valor añadido y biocombustibles.

## 2. EXPERIMENTAL

Todas las especies estudiadas fueron recolectadas de varias plantaciones en el Campus La Rábida, Huelva. Estas maderas se secaron y almacenaron para su posterior triturado a un tamaño de entre 2 y 0,5 cm. Las partes leñosas se separaron del resto de fracciones y fueron trituradas en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula de 0,5 a 5 mm, que fue el rango elegido para todos los experimentos realizados en el analizador termogravimétrico.



**Figura 1.** Troncos de *L. leucocephala* recolectados de los cultivos de La Rábida.

Las cuatro biomásas leguminosas fueron sometidas a una caracterización fisicoquímica exhaustiva para comprobar la distribución de componentes, análisis elemental y análisis inmediato. Además de estos datos, se determinaron los poderes caloríficos brutos de las muestras utilizando un calorímetro automático.

Los experimentos termogravimétricos se llevaron a cabo mediante un analizador termogravimétrico (TGA) (Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe system). Se llevaron a cabo experimentos termogravimétricos para todas las muestras en el rango de descomposición de 25 °C hasta aproximadamente 800 °C a cuatro velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min. La masa inicial de las muestras usadas fue de alrededor de 10 mg. Los datos termogravimétricos fueron analizados para determinar la energía de activación,  $E_a$ , usando el método isoconversional descrito por Kissinger-Akahira-Sunose teniendo en cuenta el supuesto de Coats-Redfern<sup>[5]</sup>. El gas inerte utilizado para la pirólisis de la biomasa leguminosa fue de 10 mL/min de nitrógeno.

Representando gráficamente  $\ln(\beta/T^2)$  frente a  $1/T$  en la ecuación (21) de la Introducción para un valor constante del grado de conversión da una gráfica de línea recta. A través de la pendiente de esta representación, se obtiene la energía de activación ( $E_a$ ) multiplicando ese valor por la constante universal de los gases ideales ( $R$ ).



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

La composición química, así como las propiedades y análisis elemental de las biomásas leguminosas están disponibles en la Tabla 1. Después de replicar tres muestras de cada una, las humedades obtenidas fueron del 7,03%, 5,86%, 7,74% y 7,15% para *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban*, respectivamente, dato que depende en gran medida de las condiciones ambientales y del tratamiento de la muestra, aunque se observa que la retención de agua en su estructura es ligeramente inferior en la especie arbustiva (*C. proliferus*).

**Tabla 1.** Propiedades características de las materias primas de biomasa de las leguminosas elegidas.

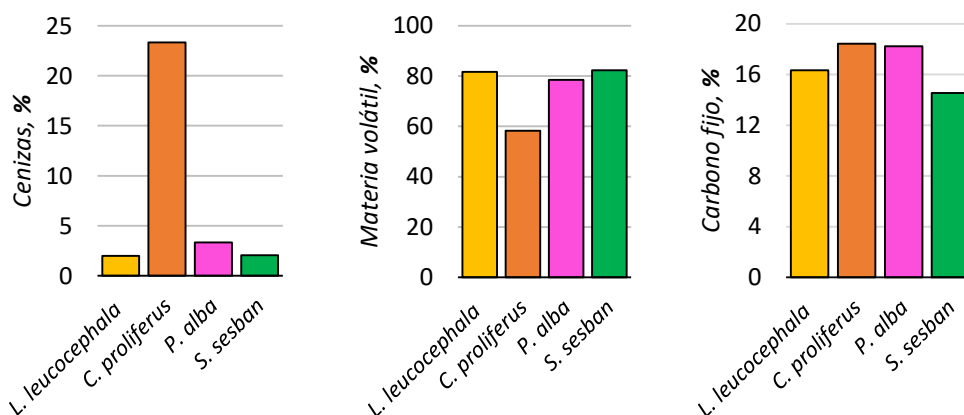
Propiedad	Materia prima leguminosa			
	<i>L. leucocephala</i>	<i>C. proliferus</i>	<i>P. alba</i>	<i>S. sesban</i>
<b>Análisis aproximado (% en peso) <sup>a</sup></b>				
Materia volátil (MV)	81,67	58,25	78,44	82,30
Contenido de cenizas (C)	1,99	23,32	3,34	2,04
Carbono fijo (CF)	16,34	18,43	18,22	14,54
<b>Análisis último (% en peso) <sup>b</sup></b>				
C	47,30	46,10	41,33	46,58
H	6,05	4,51	4,75	5,35
N	1,90	2,00	0,58	1,21
S	0,02	0,01	0,01	0,01
O <sup>c</sup>	41,60	45,30	48,20	41,18
<b>Composición lignocelulósica (% en peso) <sup>b</sup></b>				
Lignina Klason	22,70	19,70	19,02	26,20
Extractivos	1,90	2,30	4,70	2,60
Azúcares C <sub>6</sub>	37,10	39,30	41,60	50,90
Azúcares C <sub>5</sub>	18,40	21,20	17,80	16,40
Grupos acetilo	2,10	4,40	3,30	3,10
<b>Poder calorífico bruto sobre base seca</b>				
GHV, MJ/kg	18,80	19,40	18,10	18,90

<sup>a</sup>En base seca.

<sup>b</sup>En base libre de cenizas.

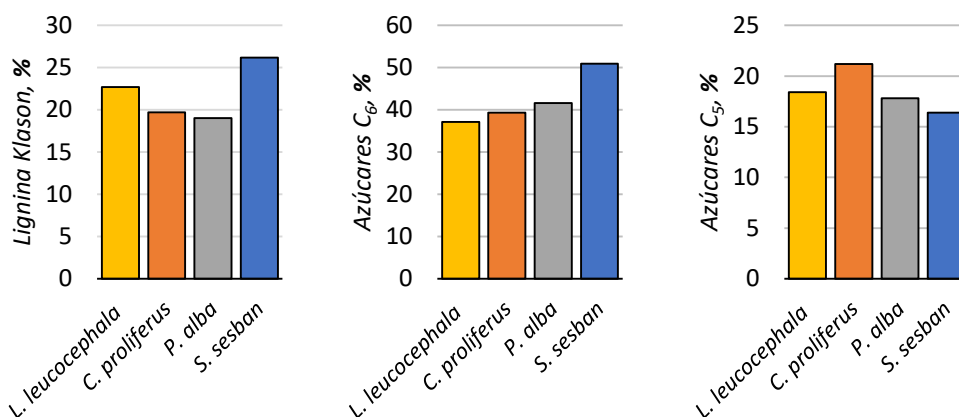
<sup>c</sup>Determinado por diferencia.

*L. leucocephala*, *P. alba* y *S. sesban* mostraron un alto contenido en materia volátil (MV) comparados con *C. proliferus* el cual es un arbusto no leñoso, siendo en esta un 10% menor incluso sin considerar el elevado contenido en cenizas de la especie. El bajo porcentaje de cenizas en las muestras de biomásas leñosas está de acuerdo con la bibliografía para biomasa maderera ( $\leq 3\%$  en peso)<sup>[7]</sup>. *S. sesban* tiene el mayor contenido en azúcares C<sub>6</sub> y lignina de las estudiadas en cuanto a composición química, las demás biomásas tienen valores más discretos de este parámetro. El relativamente alto contenido en azúcares C<sub>6</sub> en todas las especies, pero especialmente en *S. sesban* (50,9 % en peso), puede ser explicado por el rango de contenido de celulosa entre un 40-46%<sup>[8,9]</sup> y hemicelulosa presente en una extensión elevada como glucomanano. Contenidos tan altos en lignina como los mostrados por *L. leucocephala*, *P. alba* y *S. sesban* fueron características de maderas blandas, con valores de bibliográfica recientes para estas especies de entre el 20% y el 28% en peso<sup>[10,11]</sup>, pero, en realidad, todas las biomásas leguminosas son especies de maderas duras con contenido en lignina que varía y determina sus características.



**Figura 3.** Análisis inmediato de las especies leguminosas estudiadas.

*C. proliferus* es una biomasa leguminosa tipo árbol arbustivo no leñoso. Su contenido en azúcares C<sub>5</sub> se espera que sea similar a la hemicelulosa y en azúcares C<sub>6</sub> a la celulosa, siendo el componente fundamental de la hemicelulosa el xilano<sup>[12]</sup>. En estudios para la valorización de *C. proliferus* para obtener azúcares y pulpa de buena calidad para producir papel<sup>[10,13]</sup>, la composición química debe situarse en rangos de entre 18-24%, 35 y 45% y 17-25% para hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente, han sido reportados resultados que confirman los datos obtenidos en este capítulo. Comparado con otras leguminosas, *C. proliferus* tiene unos de los contenidos en azúcares C<sub>5</sub> más elevados, que no es otra cosa que hemicelulosa (Tabla 1). Inusualmente, el alto contenido en cenizas de *C. proliferus* (23,3% en peso en base seca) podría atribuirse a la buena capacidad de absorción de minerales de esta especie y a las condiciones del suelo durante la recogida de las muestras de madera. Como puede observarse, *S. sesban* fue la biomasa que mayor contenido en lignina registró, un componente clave en la formación de biocarbón en procesos termoquímicos, sin embargo, también es la especie que cuenta con el menor contenido en carbono fijo, por lo tanto, los otros polímeros de la biomasa (hemicelulosa y celulosa) presentan también una gran contribución al contenido al carbono fijo. La naturaleza de las distintas ligninas y sus estabilidades térmicas podría también ser la razón, ya que algunas biomásas muestran distribuciones de unidades de guaiacol (G) y siringol (S) con cantidades variables de unidades p-hidroxifenil (H), mientras que en otras dominan claramente las unidades guaiacol (G)<sup>[14]</sup>.



**Figura 4.** Análisis estructural de las especies leguminosas estudiadas.

En cuanto a la distribución de elementos químicos en las biomásas seleccionadas todas cuentan con un alto contenido en carbono cercano al 50%, excepto en *Prosopis alba* donde se observa un valor más cercano al 40% en favor del oxígeno, por lo tanto, *Prosopis alba* probablemente genere compuestos altamente oxigenados en procesos termoquímicos y un bio-oil más difícil de tratar. Aun así, esta especie exhibió los menores valores en cuanto a nitrógeno y azufre. Las relaciones H/C más interesantes se encuentran en *L. leucocephala* y *S. sesban*, lo cual las hace candidatas más idóneas en tratamientos termoquímicos donde se desea que esta relación permanezca alta, incluso recurriéndose en algunos casos a añadir hidrógeno externo al proceso de pirólisis para evitar reacciones secundarias y promover la generación de compuestos químicos líquidos no excesivamente oxigenados<sup>[15]</sup>. Grupos minoritarios de la composición de la biomasa lignocelulósica como los extractivos son particularmente bajos en todas las muestras (en torno al 2%) dando un valor algo superior en *Prosopis alba* (4,7%), y esto puede estar relacionado con la mayor cantidad de oxígeno en la muestra ya que estos compuestos suelen ser proteínas y compuestos disueltos en el interior de las células y el torrente de nutrientes de la planta, compuestos altamente

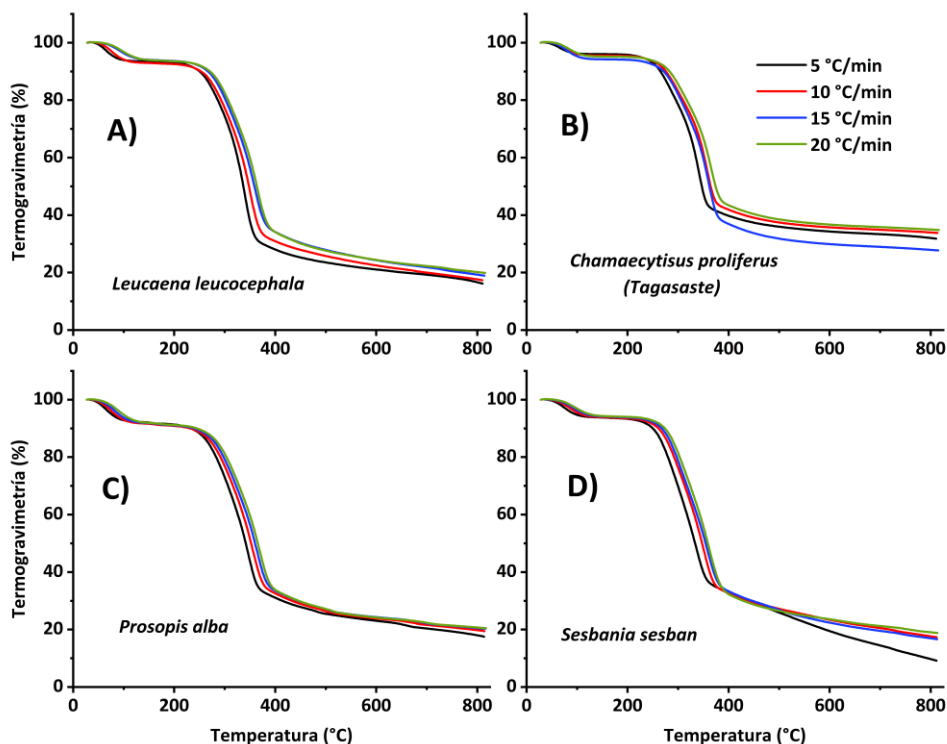
oxigenados normalmente. Los grupos acetilos son ligeramente superiores en *C. proliferus*, ya que el mayor contenido en hemicelulosa suele estar relacionado con este parámetro.

### 3.2. ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE BIOMASAS LEGUMINOSAS

#### 3.2.1. Análisis termogravimétrico (TG)

Las curvas termogravimétricas de las biomasas leguminosas de *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban* se muestran en la Figura 5. Como puede verse en las gráficas, cuando la velocidad de calentamiento se fue incrementando, se observa en las curvas una escalada en las temperaturas en las que las reacciones tienen lugar. El efecto es muy similar en todas las muestras de biomasas leguminosas. Aunque tiene pequeñas variaciones, para una conversión de 0,5, la temperatura de pirólisis de las muestras a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, y 20 °C/min fueron 327, 337, 343, y 348 °C, respectivamente.

Además, cuando las reacciones de los volátiles se desarrollaron en un rango de conversión de entre 0,1 y 0,9; los principales intervalos de temperaturas de pirólisis para *L. leucocephala* (Figura 5A), *C. proliferus* (Figura 5B), *P. alba* (Figura 5C) y *S. sesban* (Figura 5D) fueron 235-494 °C, 248-432 °C, 233-474 °C y 244-490 °C, respectivamente. La temperatura a la cual la reacción se completa en *C. proliferus* (Figura 5B), tomando como conversión 0,9; es significativamente más baja que en las otras leguminosas, posiblemente debido al alto porcentaje de cenizas de esta que podría actuar como catalizador. La cantidad variable de cenizas en las muestras de *C. proliferus* hizo que el final de las curvas termogravimétricas fuera inconsistente, además, las condiciones de los experimentos con *S. sesban* a 10 °C/min (Figura 5D) dio lugar a una pérdida prolongada de casi la totalidad de la fracción de carbono fijo lo cual no afecta en los subsecuentes cálculos de energías de activación.



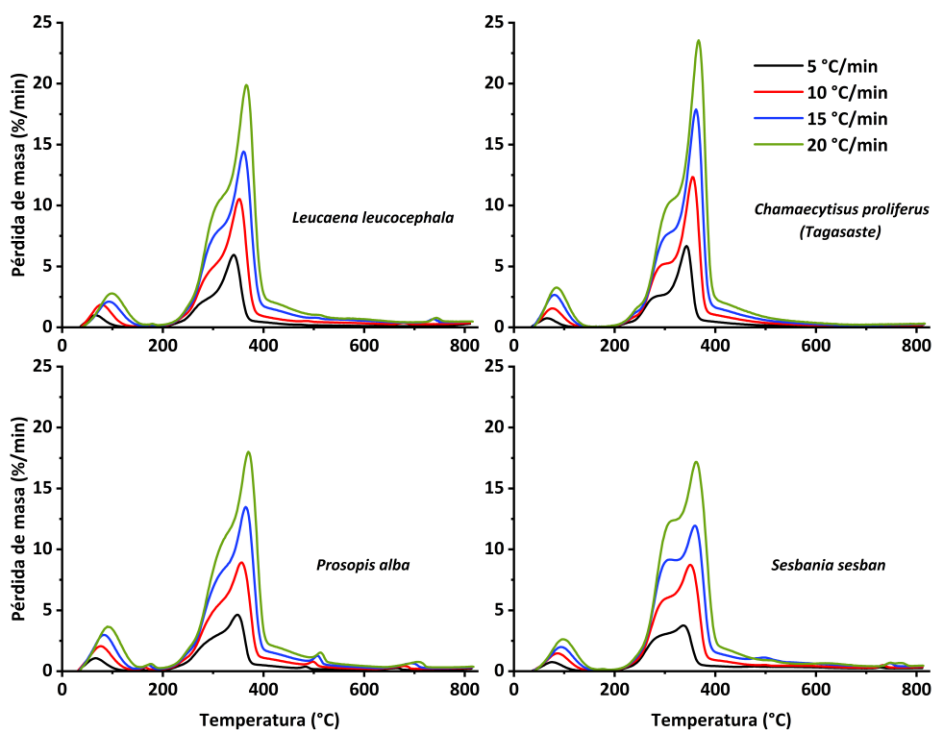
**Figura 5.** Análisis de termogravimetría (TG) de diferentes biomásas de leguminosas a diferentes velocidades de calentamiento.

Sin embargo, se observó que las temperaturas iniciales de las reacciones de pirólisis son ligeramente menores en el caso de *P. alba* (Figura 5C) y, consecuentemente, el inicio de la pirólisis ocurre más pronto comparado con las otras muestras. En el proceso de pirólisis de biomasa, se reportaron tres etapas de reacciones: deshidratación, degradación de volátiles y descomposición de sólidos, para biomasa leñosa como pino piñonero, el cual tuvo un rango de degradación de volátiles de entre 210 y 400 °C<sup>[16]</sup> o recientes estudios de desvolatilización de leguminosas, *L. leucocephala*<sup>[17]</sup> y *C. proliferus*<sup>[13]</sup>, con rangos de desvolatilización entre 235-475 °C y 255-435 °C. Estos resultados son consistentes con los datos obtenidos en este estudio.

### 3.2.2. Análisis de la derivada termogravimétrica (DTG)

Las curvas DTG de las cuatro biomásas leguminosas se muestran en la Figura 6. El comportamiento de las curvas DTG en la principal zona de pirólisis (200-400 °C) se divide en dos, mostrando dos picos distintos en el caso de *S. sesban* (Figura 6D) y dos etapas sin apenas diferenciación entre picos, pero sí distintas tendencias siendo observadas con sus respectivos puntos de inflexión en el caso de *L. leucocephala* (Figura 6A) y *C. proliferus* (Figura 6B), y ligeramente difuso en *P. alba* (Figura 6C). Esto podría ser debido a la diferente estructura y composición entre las diferentes biomásas que indica cambios en los mecanismos de degradación simultáneos en hemicelulosa y celulosa<sup>[18]</sup>.

*S. sesban* tiene una estructura leñosa con gran aporte de lignina, pero una menos estrecha relación entre hemicelulosa y celulosa, por ello separa en gran medida ambos picos de descomposición. En cambio, *P. alba*, otra biomasa con carácter leñoso, aunque el menor contenido en lignina, cuenta con una estructura más compleja y uniones más fuertes entre las estructuras de hemicelulosa y las fibras de celulosa, por lo que apenas hay separación de los picos de descomposición de hemicelulosa y celulosa. El comportamiento de especies con un componente menos leñoso, incluso arbustivo, como lo son *L. leucocephala* y *C. proliferus*, no separa ni atrae en exceso las etapas de degradación de hemicelulosa y celulosa, por lo que no se espera una unión potente entre componentes. La diferencia en las curvas DTG de estas últimas especies es la velocidad de degradación claramente mayor en *C. proliferus* (Figura 6B), lo que indica una estructura menos agregada que en *L. leucocephala* (Figura 6A), en cuanto a todos los componentes estructurales.



**Figura 6.** Análisis de la derivada termogravimétrica (DTG) de diferentes biomásas de leguminosas a diferentes velocidades de calentamiento.

Con respecto al incremento en la velocidad de calentamiento, las velocidades de reacción subieron para todas las muestras como claramente se ve en las curvas DTG. Para velocidades de calentamiento de 20 °C/min, la velocidad máxima de reacción para *C. proliferus* (23,56 a 367 °C) es la más elevada de todas probablemente debido a la elevada tasa de cenizas que parcialmente cataliza las reacciones y su condición de arbusto la hace más susceptible a tratamientos termoquímicos, seguida de *L. leucocephala* (19,90 a 364 °C), *P. alba* (18,01 a 370 °C) y, finalmente, *S. sesban* (17,18 a 367 °C) con la más baja de todas. En el caso de la pirólisis más lenta (5 °C/min), las biomásas se descomponen con el mismo patrón siendo la más rápida *C. proliferus* (6,68 a 343 °C), seguido de *L. leucocephala* (5,95 a 339 °C), *P. alba* (4,64 a 348 °C) y,

finalmente, *S. sesban* (3,76 a 337 °C). Además, en los picos de degradación de la hemicelulosa, entendidos como los puntos donde la tendencia cambia en las curvas DTG, la disposición de las velocidades de reacción es inversa al pico de la celulosa, ya que las reacciones son complementarias y las conexiones serían más estrechas en la estructura de los dos componentes. En esta ocasión, *S. sesban* tuvo la velocidad de reacción más elevada para hemicelulosa (12,28 a 310 °C), seguido de *P. alba* (11,14 a 325 °C), y, finalmente, se observan velocidades de reacción similares para *C. proliferus* y *L. leucocephala* (9,63 y 9,53 respectivamente, a 300 °C para ambas dos). Estos datos muestran que en los tratamientos de pirólisis de biomasa, elevadas velocidades de reacción ofrecen mejores resultados de velocidad de reacción, por lo que, es preferible operar con la velocidad de calentamiento más alta posible.

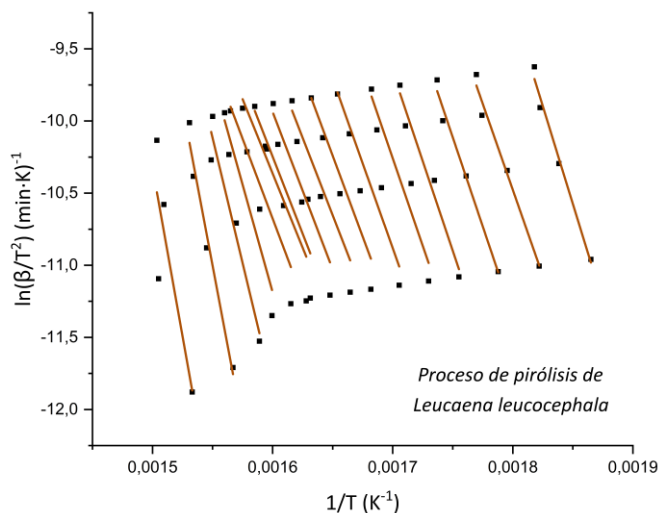
### *3.2.3. Análisis cinético de la pirólisis de biombras leguminosas usando el método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)*

Los datos del análisis cinético de las diferentes biombras leguminosas se muestran en la Tabla 2 y la Figura 11, donde se representa una gráfica de la evolución de las energías de activación con respecto al grado de conversión de cada muestra ( $\alpha$  en el rango de 0,05 a 0,90). Las energías de activación fueron calculadas usando el método isoconversional de KAS para velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min mediante las pendientes de las rectas mostradas en las Figuras 7, 8, 9 y 10.

**Tabla 2.** Energías de activación de las biomásas leguminosas a diferentes grados de conversión  $\alpha$  calculada utilizando el método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) utilizando diferentes velocidades de calentamiento (5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min).

Grado de conversión ( $\alpha$ )	<i>L. leucocephala</i>		<i>C. proliferus</i>		<i>P. alba</i>		<i>S. sesban</i>	
	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
0,05	34,03	0,973	64,45	0,991	53,08	0,980	51,07	0,999
0,10	2,22	0,232	10,24	0,503	6,28	0,244	34,83	0,490
0,15	159,84	0,946	183,46	0,953	214,51	0,905	178,01	0,990
0,20	162,52	0,943	188,11	0,990	184,79	0,987	167,42	0,979
0,25	175,92	0,986	194,12	0,990	191,80	0,987	187,12	0,989
0,30	188,53	0,984	179,05	0,998	198,13	0,987	192,10	0,989
0,35	205,20	0,963	185,11	0,967	183,05	0,996	169,98	0,680
0,40	175,49	0,978	190,98	0,998	188,27	0,996	204,85	0,989
0,45	197,46	0,987	173,55	0,996	172,28	0,995	212,40	0,989
0,50	169,78	0,993	179,52	0,997	199,33	0,996	213,10	0,996
0,55	173,42	0,994	164,31	1,000	181,14	0,995	215,05	0,986
0,60	168,58	0,986	166,54	1,000	185,03	0,995	177,58	0,992
0,65	162,97	0,999	169,51	0,991	188,84	0,995	186,56	0,967
0,70	157,64	0,992	170,23	1,000	188,84	0,995	251,34	0,969
0,75	144,80	0,984	171,91	0,991	192,83	0,995	251,61	0,323
0,80	147,59	0,984	163,47	0,991	196,88	0,995	334,58	0,801
0,85	169,78	0,920	177,20	1,000	244,96	0,988	554,60	0,832
0,90	387,13	0,763	244,16	0,989	1103,93	1,000	931,35	0,792

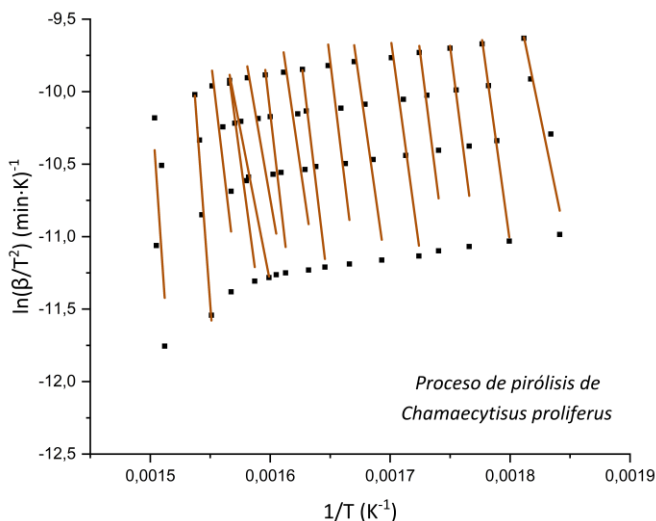
La evolución de las energías de activación en todas las biomásas estudiadas claramente mostró que la pirólisis de material lignocelulósico no es una reacción en una sola etapa sino una reacción multietapa altamente compleja en la que cada reacción contribuye en parte al mecanismo global. A medida que aumenta el grado de conversión, la pirólisis se puede separar aproximadamente en tres etapas que se asimilan a las diferentes zonas de conversión en las curvas TG/DTG, excepto en la primera fase de deshidratación en la que se observa que la  $E_a$  cae drásticamente al perder un 10% de la cantidad promedio de agua por muestra.



**Figura 7.** Gráfica de Arrhenius de  $\ln(\beta/T^2)$  frente a  $1/T$  en la pirólisis de *Leucaena leucocephala*.

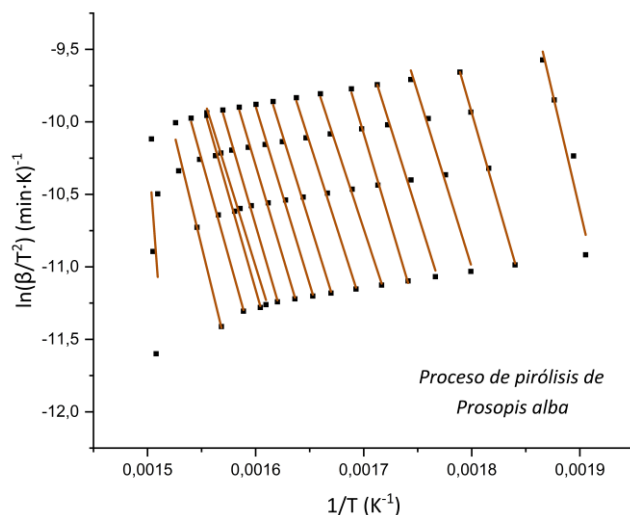
Las etapas I, II y III tienen lugar en un rango de conversión de 0,15-0,35; 0,35-0,55 y 0,55-0,90, correspondientes a temperaturas de 120-300 °C, 300-330 °C y 330-800 °C, respectivamente.

En la etapa I, los valores de energía de activación tienden a aumentar, como en el caso de *L. leucocephala* desde 159,84 kJ/mol a 205 kJ/mol o estabilizarse en un valor medio, como en *C. proliferus* de 183,46 kJ/mol a 185,11 kJ/mol y *S. sesban* de 178,01 kJ/mol, solo *P. alba* sufrió una bajada de 214,51 kJ/mol a 183,05 kJ/mol seguido de una tendencia a la estabilización alrededor de 190 kJ/mol después de una fuerte subida después de la deshidratación debido a una estructura más leñosa y compacta posiblemente. Con respecto al análisis TG/DTG y recientes estudios<sup>[19]</sup>, mayormente hemicelulosa y extractivos se degradan en esta etapa, mientras que compuestos de cadena corta como grasas, proteínas y amonio se pierden fácilmente a las energías de activación bajas iniciales.



**Figura 8.** Gráfica de Arrhenius de  $\ln(\beta/T^2)$  frente a  $1/T$  en la pirólisis de *Chamaecytisus proliferus*.

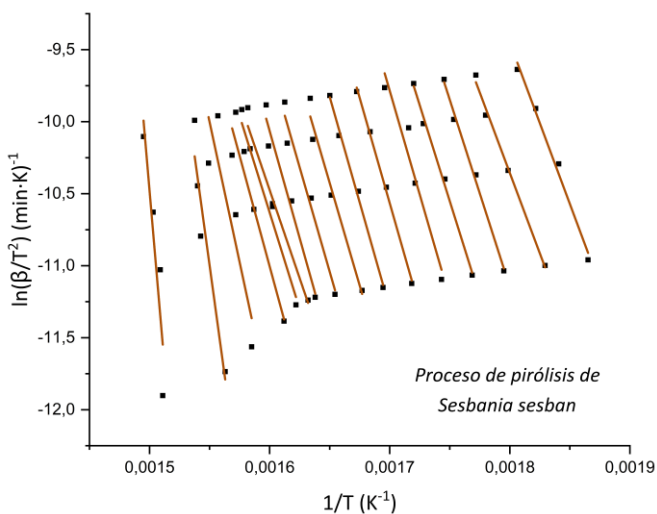
En la etapa II, las energías de activación se estabilizan claramente en torno a un valor específico, es la etapa principal de descomposición de las celulosas. En este estudio, las energías de activación promedio de las leguminosas en esta etapa son: 183,75 kJ/mol, 178,45 kJ/mol, 184,70 kJ/mol y 202,25 kJ/mol, para *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban*, respectivamente. Estos resultados son consistentes con estudios previos de compuestos celulósicos, así Lin y col. (2009)<sup>[20]</sup>, obtuvieron un valor de 198 kJ/mol para celulosa pura, Sánchez-Jiménez y col. (2013)<sup>[21]</sup> exploraron la cinética de degradación térmica de la celulosa mediante una combinación de métodos isoconversionales y gráficas generalizadas aproximándose a resultados con un valor de 191 kJ/mol y Bhagwan Dahiya y col. (2008)<sup>[22]</sup> obtuvieron un valor de 166,5 kJ/mol estudiando procesos de degradación isotérmica y no isotérmica.



**Figura 9.** Gráfica de Arrhenius de  $\ln(\beta/T^2)$  frente a  $1/T$  en la pirólisis de *Prosopis alba*.

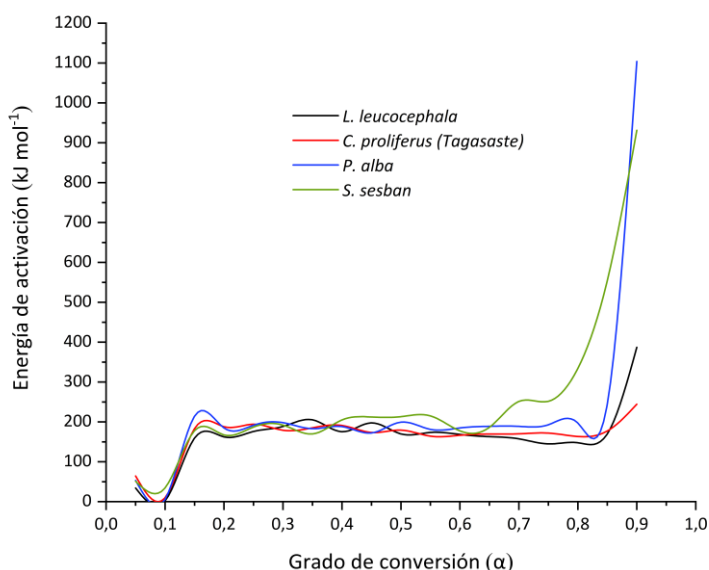
En la etapa III, las energías de activación aumentaron significativamente, aunque en mayor o menor medida entre las distintas leguminosas. Las muestras de leguminosas con una estructura leñosa más robusta experimentaron una evolución de la energía de activación muy rápida, es el caso *P. alba* y *S. sesban* que escalan a valores de 1.103,93 kJ/mol y 554,60 kJ/mol para una conversión de 0,9. *L. leucocephala* no sufrió una subida tan abrupta, en esta especie la energía de activación escaló hasta 387,13 kJ/mol. Y, finalmente, *C. proliferus* siguió una tendencia al alza, pero mucho más suave hasta un valor de aproximadamente 244,16 kJ/mol. La energía de activación es la fuerza que tiene que ser vencida para que la reacción empiece a ocurrir, por lo tanto, cuanto mayor valor presente, mayor dificultad experimenta el proceso para llevarse a cabo. Esta etapa III se refiere principalmente a la pirólisis de la fracción asociada con la lignina, es un proceso termoquímico mucho más complejo, algunos autores sugirieron que es

un proceso de numerosas etapas con 2, 3 incluso cuatro pasos, cuyo mecanismo de reacción es incierto debido a la estructura recalcitrante de la lignina<sup>[23,24]</sup>. Está claro que los minerales remanentes en las muestras de biomasa leguminosa en estas últimas etapas actúan como una barrera a la difusión del calor y la liberación de compuestos volátiles de cadena larga, aumentando considerablemente la energía de activación. No obstante, en el caso de biomasa de carácter menos leñoso se obtienen valores de energía de activación más bajos, llegando incluso a un ligero ascenso como *C. proliferus* a pesar de una excesiva cantidad de minerales en forma de cenizas, muy probablemente debido a una estructura arbustiva más tolerante a la reacción y parcialmente catalizada. De hecho, la lignina en sí misma no tiene una energía de activación alta sino que se mueve en valores de alrededor de 175 kJ/mol<sup>[25]</sup>.



**Figura 10.** Gráfica de Arrhenius de  $\ln(\beta/T^2)$  frente a  $1/T$  en la pirólisis de *Sesbania sesban*.

En cualquier caso, es conocido que los procesos pirolíticos de descomposición de la biomasa lignocelulósica no ocurren en serie sino que ocurren simultáneamente entre sí y están lejos de ser independientes<sup>[26]</sup>. Aunque estos procesos son difíciles de conocer con exactitud, es posible observar zonas en las que sus principales compuestos se descomponen claramente. Por tanto, las energías de activación obtenidas en cada zona deben ser considerada como energías de activación aparentes de los compuestos de hemicelulosa, celulosa y lignina.



**Figura 11.** Evolución de las energías de activación durante la pirólisis de diferentes biomazas leguminosas calculadas con el método de Kissinger-Akahira-Sunose.

#### 3.2.4. Análisis termodinámico de la pirólisis de biomazas leguminosas

Los parámetros termodinámicos  $A$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  y  $\Delta S$  en la pirólisis de las muestras de leguminosas fueron calculados usando como referencia la energía de activación obtenida mediante el método de Kissinger-Akahira-Sunose. Se tomaron

los valores experimentales de los experimentos con menores velocidades de calentamiento, que tienen las menores interacciones entre constituyentes que aumentan con el incremento de las velocidades de calentamiento reduciéndose cuando se hacen menores, por lo tanto, para los cálculos se usaron los datos a 5 °C/min. Los parámetros termodinámicos se recogen en la Tabla 3, Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6, en el caso de *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban*, respectivamente.

**Tabla 3.** Parámetros termodinámicos durante la pirólisis de *L. leucocephala* con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

<i>Leucaena leucocephala</i>				
Grado de conversión ( $\alpha$ )	A ( $s^{-1}$ )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol)
0,10	$4,27 \times 10^{-4}$	-2,01	107,48	-323,00
0,25	$1,96 \times 10^{25}$	171,23	95,17	224,39
0,40	$1,68 \times 10^{25}$	170,59	95,17	222,47
0,55	$7,97 \times 10^{24}$	168,39	95,21	215,87
0,70	$2,68 \times 10^{22}$	152,50	95,47	168,22
0,85	$2,14 \times 10^{24}$	164,27	95,27	203,55

El valor de la constante preexponencial (A) varía de una especie de leguminosa a otra, aunque en todas evoluciona hacía valores muy elevados, lo que indica una composición compleja que se desarrolla con el aumento de la temperatura. Biomásas leguminosas más leñosas como *P. alba* y *S. sesban*, van desde valores bajos ( $4,54 \cdot 10^{-3}$  y  $7,22 \cdot 10^2 s^{-1}$ ) a valores muy elevados del orden de  $10^{35}$  y  $10^{84}$ , respectivamente. Por otro lado, *L. leucocephala*, con una estructura leñosa no tan acentuada, y *C. proliferus*, una biomasa arbustiva, solo suben desde  $4,27 \cdot 10^4 s^{-1}$  y  $3,16 \cdot 10^2 s^{-1}$ , hasta  $2,14 \cdot 10^{24} s^{-1}$  y  $1,46 \cdot 10^{25} s^{-1}$ . Valores del factor preexponencial menores de  $10^4$  corresponden con menores energías de activación y representan etapas de degradación de hemicelulosa. Estos valores indican unos efectos en la

degradación más fáciles y sencillos de estas fracciones de biomasa con respecto a su grado de conversión<sup>[27]</sup>. Con el aumento del grado de conversión asociado al rango de descomposición de los componentes de celulosa y lignina (conversión entre 0,35 y 0,85), los valores de A son superiores a  $10^{14}$ , lo que indica efectos de degradación lentos y complejos que requieren que se produzca un mayor número de colisiones moleculares<sup>[28]</sup>. Altos valores de A requerirían una mayor energía de activación, lo que está de acuerdo con los datos de la Tabla 1 en las últimas etapas de la reacción.

**Tabla 4.** Parámetros termodinámicos durante la pirólisis de *C. proliferus* con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

<i>Chamaecytisus proliferus</i>				
Grado de conversión ( $\alpha$ )	A ( $s^{-1}$ )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol)
0,10	$3,16 \times 10^{-2}$	5,89	104,50	-287,48
0,25	$6,01 \times 10^{27}$	189,54	96,11	272,38
0,40	$1,97 \times 10^{27}$	186,16	96,15	262,42
0,55	$1,47 \times 10^{23}$	159,31	96,58	182,88
0,70	$1,22 \times 10^{24}$	165,12	96,48	200,12
0,85	$1,46 \times 10^{25}$	171,86	96,37	220,09

La diferencia de entalpía ( $\Delta H$ ) es una medida de las diferencias de energía entre el complejo activo y el reactivo<sup>[29]</sup>. Como se muestra en las tablas de parámetros termodinámicos, las entalpías aumentan a valores estables durante la degradación de la celulosa y finalmente ascienden con la llegada del predominio de la degradación de la lignina, que son más evidentes en el caso de *P. alba* y *S. sesban*. Los valores medios de entalpía en la etapa de degradación principalmente de celulosa son 165 kJ/mol, 174 kJ/mol, 182 kJ/mol y 208 kJ/mol para *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban*, respectivamente. Los resultados muestran que a mayor contenido de lignina en su composición se requiere más

energía para romper los enlaces, por ejemplo, *S. sesban* con alto contenido de lignina Klason (26,2%) tuvo 547,77 kJ/mol para un grado de conversión situado en las últimas etapas de degradación.

**Tabla 5.** Parámetros termodinámicos durante la pirólisis de *P. alba* con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

<i>Prosopis alba</i>				
Grado de conversión ( $\alpha$ )	A ( $s^{-1}$ )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol)
0,10	$4,54 \times 10^{-3}$	2,66	107,56	-301,45
0,25	$9,76 \times 10^{26}$	187,27	97,67	257,46
0,40	$2,82 \times 10^{26}$	183,47	97,72	246,41
0,55	$2,32 \times 10^{25}$	176,15	97,83	225,03
0,70	$3,46 \times 10^{26}$	183,69	97,71	247,07
0,85	$1,19 \times 10^{35}$	239,23	96,96	408,83

Los cambios de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) describen la energía total del sistema en el punto donde los reactivos se vuelven complejos activos<sup>[28,30]</sup>. Durante la degradación de las diferentes biomásas leguminosas no se observan cambios significativos en  $\Delta G$  excepto al inicio de la degradación de hemicelulosas donde se observa un valor apreciablemente mayor, ya que a este punto la temperatura no es aun suficientemente alta y el complejo activo necesita un poco más de energía para formarse.

La entropía ( $\Delta S$ ) es el parámetro termodinámico que representa el grado de desorden de la reacción en función del estado. Los valores bajos de entropía significan que el sistema de reacción debe pasar por algún tipo de paso físico o químico para alcanzar el equilibrio, mientras que valores grandes indican que el equilibrio ya ha sido superado y la reactividad del sistema es alta, produciendo el complejo activo fácilmente y produciendo tiempos de reacción bajos<sup>[28,30,31]</sup>. Los datos muestran que a temperaturas suficientes (>300 °C) en las que dominan las

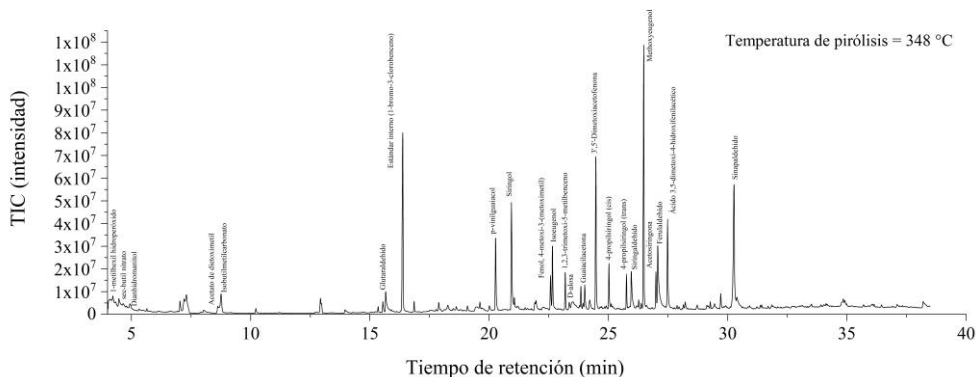
reacciones de celulosa y lignina, se dispone de suficiente cantidad de calor para formar el complejo activo y la reacción es espontánea.

**Tabla 6.** Parámetros termodinámicos durante la pirólisis de *S. sesban* con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

<i>Sesbania sesban</i>				
Grado de conversión ( $\alpha$ )	A ( $s^{-1}$ )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol)
0,10	$7,22 \times 10^2$	30,53	99,27	-203,99
0,25	$1,56 \times 10^{27}$	182,56	94,56	261,13
0,40	$9,54 \times 10^{29}$	200,06	94,31	313,81
0,55	$3,82 \times 10^{31}$	210,06	94,17	343,88
0,70	$1,89 \times 10^{37}$	246,18	93,73	452,37
0,85	$4,20 \times 10^{84}$	547,77	91,52	1353,87

### 3.3. ANÁLISIS DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASAS LEGUMINOSAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTRÓMETRO DE MASAS (PY-GC/MS)

Uno de los aspectos más importantes para cuantificar compuestos volátiles por desorción térmica es la selección de un material absorbente adecuado. El material debe ser capaz de recoger los compuestos más esenciales para comprender el proceso de degradación térmica de las muestras y, además, que estos sean desorbidos adecuadamente en el equipo de calentamiento/desorción del cromatógrafo de gases. La biomasa es una estructura compleja que da como resultado una amplia variedad de compuestos con un amplio espectro de volatilidad. Aunque un adsorbente múltiple sería adecuado, se implementa un sistema con un solo adsorbente tipo Tenax®. Tenax® está hecho de un polímero poroso que es útil para compuestos de un rango de n-C<sub>5</sub>-n-C<sub>30</sub>.



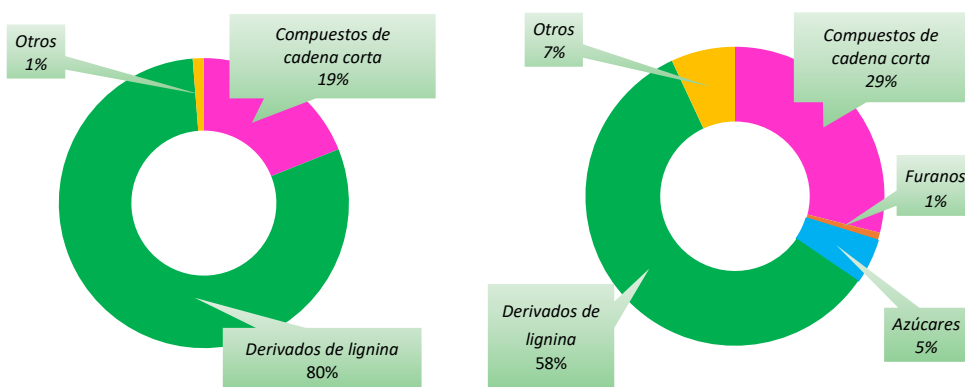
**Figura 12.** Pirógrama GC-MS con identificación de algunos compuestos principales producidos a partir de la pirólisis de *S. sesban* en el pico de máxima degradación de hemicelulosa.

Los productos de pirólisis de *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban* detectados por Py-GC/MS se muestran en la Tabla 7, además, la Figura 12 muestra un ejemplo de pirograma, en este caso asociado al pico de máxima degradación de hemicelulosa mediante pirólisis de *S. sesban*. Se observaron diferencias significativas entre las diferentes especies de leguminosas y sus respectivos picos de degradación de hemicelulosa y celulosa.

### 3.3.1. Pico de degradación de hemicelulosa mediante py-GC/MS

Para el pico de degradación de las hemicelulosas, que se sitúa en torno a los 300 °C, se observa una cantidad bastante parecida de compuestos de cadena corta en todas las especies de leguminosas, quizás algo superior en el caso de *C. proliferus* (19,12% en lugar de 16,89, 16,78 y 16,58% en *L. leucocephala*, *P. alba* y *S. sesban*, respectivamente) debido a su condición de arbusto ya mencionado, que lo hace más vulnerable a los tratamientos termoquímicos y a descomponer la estructura en compuestos de cadena más corta. Se sabe que los grupos acetilo de las hemicelulosas son una fuente importante de producción de ácido acético

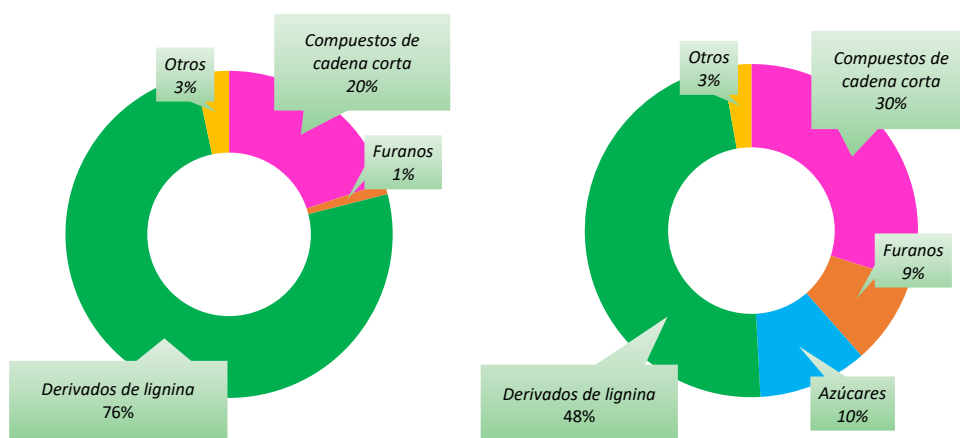
durante la pirólisis<sup>[32]</sup>, por tanto, su cuantificación suele ser un indicador de grupos acetilo, como se puede observar, el único caso que capta ácido acético es *C. proliferus*, lo que se asocia a su contenido superior de grupos acetilo que se puede apreciar en la Tabla 1. Destacan algunos compuestos como el 2-hidroperoxiheptano en *L. leucocephala* ( $C_7H_{16}O_2$ , 5,76%) y *S. sesban* ( $C_7H_{16}O_2$ , 3,75%), cetonas como la 1-hidroxipropan-2-ona en el caso de *C. proliferus* ( $C_3H_6O_2$ , 5,15%) y *P. alba* ( $C_3H_6O_2$ , 4,56%) o acetato de dietoximetilo ( $C_7H_{14}O_4$ ), compuesto que aparece en todos ellos. Otro compuesto que es importante en este pico es el glutaraldehído, un poderoso agente de entrecruzamiento<sup>[33]</sup>, que representa hasta un 9,62% para *P. alba*.



**Figura 13.** Evolución de los principales grupos de compuestos en hemicelulosa y celulosa en la pirólisis de *Leucaena leucocephala*.

En cuanto a los compuestos nitrogenados, el único que se detecta significativamente es el nitrito de sec-butilo con 6,76%, 2,13% y 7,01% en *L. leucocephala*, *P. alba* y *S. sesban*, respectivamente; no siendo detectado en *C. proliferus* donde estos se destruyen más fácilmente. Los furanos, otros interesantes compuestos de degradación de hemicelulosa y celulosa, se detectaron en pequeña cantidad en *C. proliferus* y *P. alba* en forma de furfural

( $C_5H_4O_2$ , 1,12% y 1,51%, respectivamente), el mayor contenido en azúcares  $C_5$  en forma de xilano de *C. proliferus* podría ser la causa de empezar a detectar furfural en los primeros pico de degradación de la biomasa<sup>[34]</sup>. Las medidas de polisacáridos no fueron apreciables excepto en biomasa con características más leñosas con especial atención a *P. alba* que ya en este pico presenta una cantidad de 1,4:3,6-dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranososa ( $C_6H_8O_4$ , 1,72%) y 3,4-altrosa ( $C_6H_{10}O_5$ , 2,02%).



**Figura 14.** Evolución de los principales grupos de compuestos en hemicelulosa y celulosa en la pirólisis de *Chamaecytisus proliferus*.

Con respecto a los derivados de la lignina, se puede observar que estos son los compuestos que se han retenido en mayor medida. Estas altísimas cantidades de compuestos derivados fenólicos (unidades G, S y L) en la fracción volátil de la pirólisis indican que los grupos permanecen intactos, sin apenas reacciones secundarias típicas de velocidades de calentamiento más altas que sustituyan grupos metoxilo por grupos metilo<sup>[35]</sup>. La lignina de la madera dura (en su mayoría compuesta por unidades G y S), generalmente cuenta con grupos metoxilo más grandes que en la madera blanda (en su mayoría compuesta por unidades G), aunque la lignina no leñosa como la paja de trigo tiene un valor intermedio<sup>[36]</sup>. En

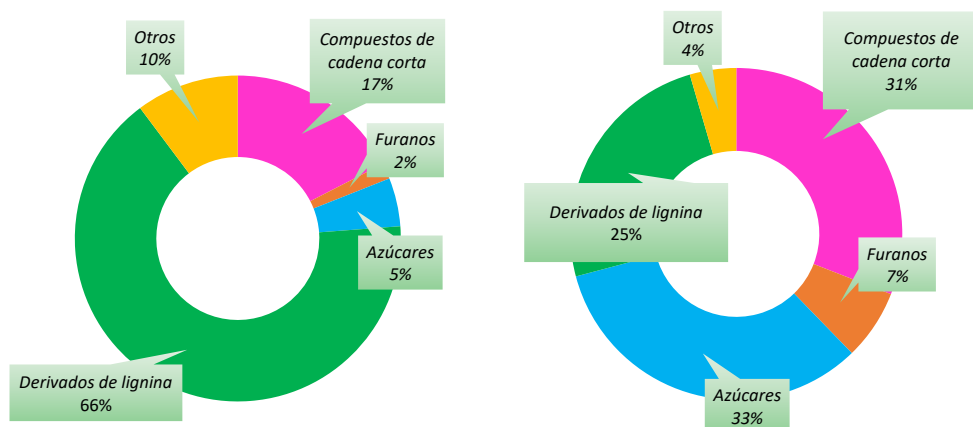
estas primeras etapas de degradación se observa que las unidades S llaman enormemente la atención, con mucha importancia del propio siringol y el metoxieugenol, mientras que las unidades G se encuentran en menor medida, dominadas por guaiacoles más complejos y pesados como el 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)prop-2-enal (Ferulaldehído) en el caso de *L. leucocephala* y *S. sesban*, o 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propan-2-ona (Guaiacilacetona) en el caso de *C. proliferus* y *P. alba*. En cuanto a las unidades L, la 1-(3,5-dimetoxifenil)etanona aparece claramente como el principal compuesto procedente de la pirólisis de las especies leguminosas estudiadas. Por lo tanto, en el pico de las hemicelulosas, aún no se ha producido la interacción necesaria para romper adecuadamente la estructura de celulosa y lignina. También se formaron algunos otros compuestos aromáticos y pesados en todas las especies como resultado de la degradación de extractivos y otras reacciones.

### 3.3.2. Pico de degradación de celulosa mediante py-GC/MS

Cuando las biomásas de leguminosas se pirolizaron a 360 °C aproximadamente en TGA, los compuestos capturados mostraron un comportamiento diferente debido a la descomposición de la celulosa y un mayor impacto en la lignina en comparación con los otros compuestos a 300 °C al aumentar la reactividad del sistema. Se vio aumentada significativamente la cantidad y variedad de compuestos de cadena corta derivados de carbohidratos y fenoles, especialmente en el caso de *C. proliferus* en el que se pueden observar hasta 11 compuestos diferentes. Destacan cetonas como 1-hidroxiopropan-2-ona en el caso de *L. leucocephala* ( $C_3H_6O_2$ , 5,13%), 3-metil-3-buten-2-ona en el caso de *P. alba* ( $C_5H_8O$ , 10,17%) o 3 metilciclopentano-1,2-diona y 2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona en el caso de *C. proliferus* ( $C_6H_8O_2$ , 4,66% y  $C_5H_6O_2$ , 3,33%, respectivamente), en cambio, para *S. sesban*, los compuestos como el carbonato de metilo isopropilo ( $C_6H_{12}O_3$ , 3,43%) son más importantes. Estos compuestos se forman a partir de la

descomposición de los anillos de azúcar, en su mayoría carbohidratos, de la biomasa<sup>[37]</sup>. Para la máxima degradación de la hemicelulosa se alcanzaron altas concentraciones de glutaraldehído en todas las especies de leguminosas con 13,00%, 7,56%, 5,92% y 8,54% en el caso de *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban*, respectivamente.

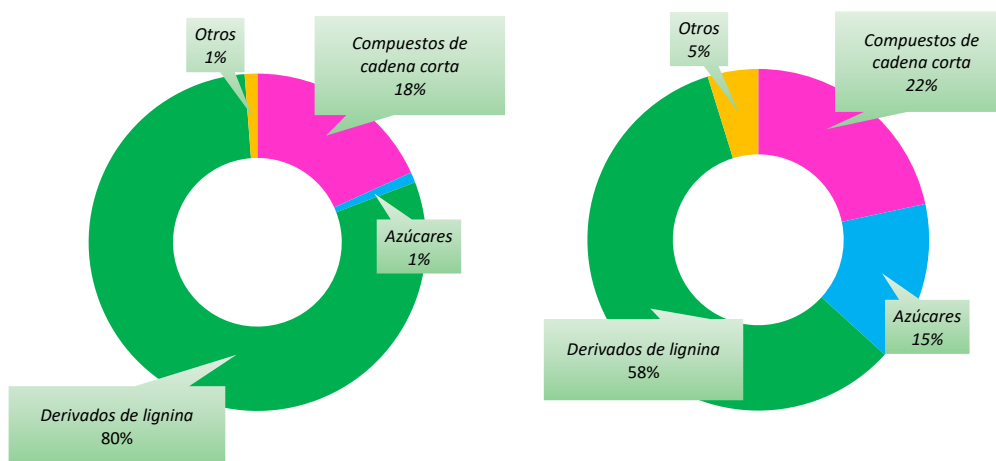
La disminución del nitrito de sec-butilo se debe al aumento de la reactividad que lo destruye a compuestos de nitrógeno más ligeros que no se detectan en estos análisis, aunque si resiste las condiciones en el caso de *S. sesban* ( $C_4H_9NO_2$ , 7,85%). Los compuestos de furano son productos de deshidratación de carbohidratos y se forman en pequeñas cantidades durante la pirólisis<sup>[38]</sup>. En esta investigación, la concentración de furanos aumenta en el pico de celulosa principalmente por la destrucción total de los azúcares  $C_5$  y la deshidratación de algunos azúcares  $C_6$ , el furfural crece en *C. proliferus* y *P. alba* hasta 2,88% y 2,66% ( $C_5H_4O_2$ ), respectivamente. El 2,5-dimetilfurano es el principal compuesto furánico en *L. leucocephala* ( $C_6H_8O$ , 0,82%), apareciendo también en concentraciones moderadas en *P. alba* ( $C_6H_8O$ , 3,85%). *C. proliferus* presenta 2 H-furan-5-ona ( $C_4H_4O_2$ , 2,94%) hasta un total de 8,03% de contenido de furanos, junto con *P. alba* con un 6,51% de furanos son las especies que más destacan en cuanto a la detección de estos compuestos. No se observaron furanos en las muestras de gas del proceso de pirólisis de *S. sesban*, esto se debe al menor contenido de  $C_5$  que podemos observar en la Tabla 1, ya que los furanos contienen 5 átomos de carbono que se forman en su mayoría por la conversión de un polímero constituido por un marco de pentosas<sup>[39]</sup>.



**Figura 15.** Evolución de los principales grupos de compuestos en hemicelulosa y celulosa en la pirólisis de *Prosopis alba*.

Los anhídros azúcares y los furanos son productos obtenidos de la despolimerización de hemicelulosas y celulosa mediante la ruptura de enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos entre unidades monoméricas, seguido de un reordenamiento intramolecular de estos<sup>[39,40]</sup>. Los azúcares volátiles se detectan en gran extensión en el pico de máxima degradación de la celulosa. *L. leucocephala* tiene la concentración más baja entre las especies con solo un 5,1% basándose en 1,4:3,6-dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranososa y 2,3-anhidro-D-galactosa. En particular, los rendimientos de polisacáridos producidos por *S. sesban* y *P. alba* fueron significativamente más altos que los de otras especies de plantas leguminosas. La descomposición térmica inicial de la celulosa es la despolimerización de polímeros para formar varios derivados de anhídros azúcares, entre los cuales el levoglucosano es el más frecuente y se ve afectado por la fuente y las condiciones de la celulosa<sup>[41]</sup>. El alto contenido de levoglucosano (1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucopiranososa) de *S. sesban* y *P. alba* es el resultado de una composición muy rica en azúcares C<sub>6</sub> y su degradación<sup>[42]</sup>, lo que concuerda con los resultados de la Tabla 1. Con respecto a los altos contenidos de D-alosa y 3,4-altrosa en

*C. proliferus*, *S. sesban* y, sobre todo, *P. alba*, comentar que son productos típicos obtenidos de la descomposición del componente manosa de la biomasa<sup>[43]</sup>, que forma parte de los azúcares C<sub>6</sub>, el alto contenido de este tipo de azúcares en *S. sesban* y *P. alba* explica este hecho. Como se puede observar, maderas como *P. alba* son buenas candidatas para producir rendimientos interesantes de monosacáridos de alto valor añadido como la D-alosa.



**Figura 16.** Evolución de los principales grupos de compuestos en hemicelulosa y celulosa en la pirólisis de *Sesbania sesban*.

Finalmente, en el caso de los derivados de la fracción lignina, se observa una clara tendencia a la baja respecto al pico de las hemicelulosas. Los compuestos más pesados en unidades G, S y L se descomponen claramente en productos fenólicos más livianos como guaiacol, siringol, p-vinil-guaiacol, metoxieugenol o galacetofenona. La variedad de compuestos derivados de las ligninas en el caso de *L. leucocephala* y *C. proliferus* es mayor en comparación con las otras especies debido a la susceptibilidad a reacciones secundarias de la madera menos compacta y la estructura arbustiva de *C. proliferus*. También se observa que la concentración total de estos compuestos se reduce en todas las especies de

leguminosas, pero de forma muy ostensible en el caso de *P. alba*, pasando de un total de 63,11% a un 22,36% en el pico de degradación de la celulosa, mientras que los demás solo reducen su presencia en un 20% aproximadamente. La extensa descomposición de los azúcares C<sub>6</sub> y la característica de madera leñosa de *P. alba*, que hace que la estructura de la lignina parezca menos atacada en este punto, podría ser la causa.

**Tabla 7.** Productos de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Py-GC/MS) de biomásas leguminosas en diferentes picos de degradación (hemicelulosa y celulosa).

Nombre de los compuestos	<i>L. leucocephala</i>		<i>C. proliferus</i>		<i>P. alba</i>		<i>S. sesban</i>	
	300 °C	365 °C	300 °C	365 °C	325 °C	360 °C	305 °C	360 °C
<b>Derivados de carbohidratos/compuestos de cadena corta</b>								
Ácido acético			1,95	1,03				
2-hidroperoxiheptano	5,76	0,69			0,00	6,73	3,75	1,42
Pentano-1,2,3,4-tetrol (1-desoxi-d-ribitol)	1,69	0,00					1,14	0,00
1-hidroxiopropan-2-ona (hidroxiacetona)	0,00	5,13	5,15	0,00	4,46	0,00		
3-metilbutanal (isovaleraldehído)					0,97	0,00	0,00	2,72
3-metilbut-3-en-2-ona (isopropenilmetilcetona)					0,00	10,17		
3-hidroxiopropanoato de metilo			0,00	1,44				
2,3-dihidroxiopropanal (gliceraldehído)	1,03	0,00			0,41	0,00		
3-metil-2,4-hexadieno					0,00	4,20		
Propano-1,2,3-triol (glicerol/glicerina)			1,87	0,00				
Acetato de dietoximetilo	2,25	1,40	2,73	2,72	1,25	2,35	2,26	1,47
Carbonato de metilo 2-metilpropilo	5,09	0,00					3,03	3,43
Acetato de 2-oxopropilo (acetoxiacetona)			0,00	1,97				
1,1-dimetoxipropan-2-ona			1,77	1,10				
Ácido 4-hidroxibutanoico			0,00	0,84				
3-metilciclopentan-1,2-diona	0,00	1,72	0,00	4,66				
Carbonato de butilo 2-metilpropilo	1,07	0,00						
2-ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi			0,00	3,33				
Pentanodial (glutaraldehído)	0,00	13,00	5,65	7,56	9,62	5,92	6,40	8,54
2-ciclopenten-1-ona, 3-etil-2-hidroxi	0,00	0,72	0,00	1,89				
Ácido butanoico, éster 2-propenílico	0,00	8,27					0,00	2,35
Ácido acético, 3-metil-6-oxo-hex-2-enil éster			0,00	1,00				
<b>Subtotal</b>	<b>16,89</b>	<b>30,93</b>	<b>19,12</b>	<b>27,54</b>	<b>16,71</b>	<b>29,37</b>	<b>16,58</b>	<b>19,93</b>

CAPÍTULO IV

Nombre de los compuestos	<i>L. leucocephala</i>		<i>C. proliferus</i>		<i>P. alba</i>		<i>S. sesban</i>	
	300 °C	365 °C	300 °C	365 °C	325 °C	360 °C	305 °C	360 °C
<b>Compuestos nitrogenados</b>								
Nitrato de sec-butilo	6,76	2,47			2,13	0,00	7,01	7,85
<b>Furanos</b>								
2,5-dimetilfurano	0,00	0,82			0,00	3,85		
Furan-2-metanal (furfural)			1,12	2,88	1,51	2,66		
2-Furanmetanol (alcohol furfurilico)	0,00	0,09	0,00	2,21				
2(5H)-furanona			0,00	2,94				
<b>Subtotal</b>	<b>0,00</b>	<b>0,91</b>	<b>1,12</b>	<b>8,03</b>	<b>1,51</b>	<b>6,51</b>		
<b>Anhidro azúcares</b>								
Biciclo[2.2.2]octano-1,4-diol	0,00	0,19	0,00	0,29				
1,4:3,6-dianhidro-.alfa.-D-glucopiranososa	0,00	2,22	0,00	1,66	1,72	2,56		
3,4-anhidro-d-galactosa	0,00	0,44			0,41	0,57	0,00	1,68
2,3-anhidro-d-manosa	0,00	0,71			0,00	1,00	0,00	0,35
2,3-anhidro-d-galactosa	0,00	1,54					0,00	0,44
1,6-anhidro-beta-D-glucopiranososa (levoglucosano)					0,00	4,73	0,00	1,32
3,4-altrosa			0,00	2,91	2,02	8,68	0,37	3,16
D-alosa			0,00	4,99	0,46	13,94	0,49	6,89
<b>Subtotal</b>	<b>0,00</b>	<b>5,10</b>	<b>0,00</b>	<b>9,85</b>	<b>4,61</b>	<b>31,48</b>	<b>0,86</b>	<b>13,84</b>
<b>Derivados de lignina</b>								
<b>Unidades guaiacol (G)</b>								
2-metoxifenol (guaiacol)	0,00	1,85	0,83	2,20	1,07	1,54	1,21	1,44
2-metoxi-4-metilfenol (creosol)	0,00	1,72	0,67	1,80	0,72	1,19	1,01	1,13
2-metoxi-4-vinilfenol (p-vinilguaiacol)	2,08	6,10	2,62	6,31	3,52	0,00		
4-etil-2-metoxifenol (4-etilguaiacol)	0,00	1,58	0,71	1,81	0,70	1,14	0,29	1,19
2-metoxi-5-(1-propenilo)fenol (isocavibetol)	0,00	0,38	0,00	1,02	0,39	0,00		
2-metoxi-3-(2-propenilo)fenol (eugenol)	0,37	0,42			0,49	0,00	0,42	0,27
4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina)	3,16	1,36			2,34	0,00		
2-metoxi-4-(1-propenilo)fenol (isoeugenol)	4,29	3,34	3,76	1,51	4,79	1,40	4,21	1,95
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)etanona (apocinina)	0,00	1,52	0,00	1,05	1,61	0,00		
2-propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenilo) (guaiacilacetona)	5,11	4,08	3,82	0,00	5,38	0,00	4,00	2,19
2-propenal, 3-(4-hidroxi-3-metoxifenilo) (ferulaldehído)	9,69	1,01	3,11	0,53	1,93	0,00	3,43	0,00
divainillina			1,18	0,00				
<b>Subtotal</b>	<b>24,70</b>	<b>23,36</b>	<b>16,70</b>	<b>16,23</b>	<b>22,94</b>	<b>5,27</b>	<b>14,57</b>	<b>8,17</b>

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nombre de los compuestos	<i>L. leucocephala</i>		<i>C. proliferus</i>		<i>P. alba</i>		<i>S. sesban</i>	
	300 °C	365 °C	300 °C	365 °C	325 °C	360 °C	305 °C	360 °C
<b>Unidades siringol (S)</b>								
2,6-dimetoxifenol (siringol)	7,83	4,87	4,89	4,07	6,55	5,53	7,85	10,31
2,6-dimetoxi-4-(2-propenilo)fenol (metoxieugenol)	9,57	1,39	10,66	5,58	9,22	1,70	11,55	6,57
4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído (siringaldehído)	3,72	1,34	3,51	1,87	3,16	0,00	4,03	1,13
Etanona, 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil) (acetosiringona)	1,45	2,27	3,81	3,73	3,45	0,00	3,32	1,60
Ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilacético	7,88	4,61	7,42	1,86	7,00	1,28	9,49	5,83
3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamalaldehído (sinapaldehído)	7,16	0,62	6,83	0,77	1,82	0,00	8,13	0,65
<b>Subtotal</b>	<b>37,61</b>	<b>15,10</b>	<b>37,12</b>	<b>17,88</b>	<b>31,20</b>	<b>8,51</b>	<b>44,37</b>	<b>26,09</b>
<b>Otros compuestos derivados de lignina (L)</b>								
4-metoxi-3-(metoximetilo)fenol	2,57	4,51	3,11	2,32	2,72	3,49	2,96	5,99
Etanona, 1-(2,3,4-trihidroxifenilo)			0,00	0,41				
Benceno, 1,2,3-trimetoxi-5-metilo	1,60	3,91	2,77	3,08	0,00	2,42	2,12	4,76
3',5'-Dimetoxiacetofenona	5,62	5,36	6,76	3,35	6,25	2,67	7,83	7,84
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benceno			0,00	0,30				
Ác. 3-(2-metoxi-5-metilfenil)acrilico	0,00	0,25	0,00	0,82			0,42	0,00
5-terc-butilpirogolol			1,08	0,00				
Ácido mandélico			5,13	0,00				
<b>Subtotal</b>	<b>9,79</b>	<b>14,03</b>	<b>18,85</b>	<b>10,28</b>	<b>8,97</b>	<b>8,58</b>	<b>13,33</b>	<b>18,59</b>
<b>Otros compuestos cíclicos y aromáticos</b>								
Dianhidromanitol	3,20	0,00			1,57	0,00	2,08	0,00
1,4-dioxina, 2,3-dihidro			3,73	0,00				
1-(metilenciclopropilo)etanona					0,00	1,04		
Tolueno					0,00	4,85		
Fenol			0,00	1,85				
2H-piran-2-ona, 5,6-dihidro-3,5,5-trimetil			0,00	0,25				
Ácido butanoico, éster 2-etilciclohexílico			0,00	4,78				
1-ciclohexeno-1-carboxaldehído, 2,6,6-trimetil			0,00	0,44				
4-ciclopenteno-1,3-diona, 4-propilo			0,00	0,33				
Acetato de 9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-ol	0,00	0,69						
3-metil-1,2-ciclopentanodiona					0,55	0,00	0,00	1,03
<b>Subtotal</b>	<b>3,20</b>	<b>0,69</b>	<b>3,73</b>	<b>7,65</b>	<b>2,12</b>	<b>5,89</b>	<b>2,08</b>	<b>1,03</b>

Nombre de los compuestos	<i>L. leucocephala</i>		<i>C. proliferus</i>		<i>P. alba</i>		<i>S. sesban</i>	
	300 °C	365 °C	300 °C	365 °C	325 °C	360 °C	305 °C	360 °C
<b>Otros compuestos pesados</b>								
1,3,5-cicloheptatrieno	0,00	0,52						
1,4-diacetil-3-acetoximetil-2,5-metileno-l-ramnitol	0,00	4,09			8,80	4,10	0,38	3,46
(2E,4E)-3,4-dietilhexa-2,4-dienodioato de dimetilo							0,00	0,69
4-Oxo-.beta.-isodamascol			0,00	1,69				
Ácido hexadecanoico, éster metílico	0,46	0,00			0,00	0,21	0,14	0,12
l-(+)-Ácido ascórbico	0,62	0,00	0,24	0,24	1,03	0,00		
l-(+)-Ácido ascórbico 2,6-dihexadecanoato							0,48	0,10
Ácido 1H-indeno-4-carboxílico, 2,3-dihidro-1,1-dimetil-, éster etílico			0,00	0,34				
(-)-Nortrachelogenina	0,00	1,06						
7-deacetoaminocolchicina			1,57	0,00				
1-heptacosanol			0,36	0,29				
10,11-dihidro-10-hidroxi-2,3-dimetoxidibenz(b,f)oxepina	0,00	1,75	0,83	0,00			0,13	0,00
n-tetracosanol			0,22	0,00				
<b>Subtotal</b>	<b>1,08</b>	<b>7,42</b>	<b>3,22</b>	<b>2,56</b>	<b>9,83</b>	<b>4,31</b>	<b>1,13</b>	<b>4,37</b>
<b>Total</b>	<b>100,03</b>	<b>100,01</b>	<b>99,86</b>	<b>100,02</b>	<b>100,02</b>	<b>99,92</b>	<b>99,93</b>	<b>99,87</b>

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Anca-Couce, C. Tsekos, S. Retschitzegger, F. Zimbardi, A. Funke, S. Banks, T. Kraia, P. Marques, R. Scharler, W. de Jong, N. Kienzl, Biomass pyrolysis TGA assessment with an international round robin, *Fuel*. 276 (2020) 118002. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118002>.
- [2] L. Luo, X. Guo, Z. Zhang, M. Chai, M.M. Rahman, X. Zhang, J. Cai, Insight into Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Biomass: Isoconversional Kinetic Analysis by the Modified Friedman Method, *Energy and Fuels*. 34 (2020) 4874–4881. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00275>.
- [3] X. Yang, R. Zhang, J. Fu, S. Geng, J.J. Cheng, Y. Sun, Pyrolysis kinetic and product analysis of different microalgal biomass by distributed activation energy model and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *Bioresour. Technol.* 163 (2014) 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.040>.
- [4] F. Nsafu, F.X. Collard, M. Carrier, J.F. Görgens, J.H. Knoetze, Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis - Thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry method, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 116 (2015) 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.002>.

- [5] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.012>.
- [6] A.A.D. Maia, L.C. de Morais, Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel, *Bioresour. Technol.* 204 (2016) 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.055>.
- [7] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, A. Gómez-Barea, Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 611–630. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001>.
- [8] M. Fodil Cherif, D. Trache, N. Brosse, F. Benaliouche, A.F. Tarchoun, Comparison of the Physicochemical Properties and Thermal Stability of Organosolv and Kraft Lignins from Hardwood and Softwood Biomass for Their Potential Valorization, *Waste and Biomass Valorization.* 11 (2020) 6541–6553. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00955-0>.
- [9] L. Jiménez, A. Pérez, M.J. de la Torre, A. Moral, L. Serrano, Characterization of vine shoots, cotton stalks, *Leucaena leucocephala* and *Chamaecytisus proliferus*, and of their ethyleneglycol pulps, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3487–3490. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.009>.
- [10] M.J. Díaz, R. Yañez, A. García Barneto, J.E. Martín Alfonso, M.J. Ferial, R. Tapias, M. Fernández, Variations in Production and Oligomers Content Obtained Under Hydrothermal Treatment Among Five Fast-Growing Species, *Open Agric. J.* 4 (2014) 87–92. <https://doi.org/10.2174/1874331501004010087>.
- [11] V. Kothiyal, A. Raturi, A. Kaler, S. Naithani, Klason lignin estimation in *Leucaena leucocephala* by near infrared spectroscopy for selection of superior material for pulp and paper, *J. Indian Acad. Wood Sci.* 9 (2012) 105–114. <https://doi.org/10.1007/s13196-012-0078-z>.
- [12] B. Hu, W.L. Xie, H. Li, K. Li, Q. Lu, Y.P. Yang, On the mechanism of xylan pyrolysis by combined experimental and computational approaches, *Proc. Combust. Inst.* 38 (2021) 4215–4223. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.172>.
- [13] A. Alfaro, F. López, A. Pérez, J.C. García, A. Rodríguez, Integral valorization of tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) under hydrothermal and pulp processing, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7635–7640. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.059>.
- [14] L.A. Donaldson, Lignification and lignin topochemistry - An ultrastructural view, *Phytochemistry.* 57 (2001) 859–873. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(01\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(01)00049-8).

- [15] S. Oh, J. Lee, S.S. Lam, E.E. Kwon, J.M. Ha, D.C.W. Tsang, Y.S. Ok, W.H. Chen, Y.K. Park, Fast hydrolysis of biomass Conversion: A comparative review, *Bioresour. Technol.* 342 (2021) 126067. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126067>.
- [16] S.S. Kim, A. Shenoy, F.A. Agblevor, Thermogravimetric and kinetic study of Pinyon pine in the various gases, *Bioresour. Technol.* 156 (2014) 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.066>.
- [17] J.M. Loaiza, F. López, M.T. García, J.C. García, M.J. Díaz, Biomass valorization by using a sequence of acid hydrolysis and pyrolysis processes. Application to *Leucaena leucocephala*, *Fuel*. 203 (2017) 393–402. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.04.135>.
- [18] T. Sebio-Puñal, S. Naya, J. López-Beceiro, J. Tarrío-Saavedra, R. Artiaga, Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 1163–1167. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2133-1>.
- [19] J. Cai, D. Xu, Z. Dong, X. Yu, Y. Yang, S.W. Banks, A. V. Bridgwater, Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 2705–2715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>.
- [20] Y.C. Lin, J. Cho, G.A. Tompsett, P.R. Westmoreland, G.W. Huber, Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20097–20107. <https://doi.org/10.1021/jp906702p>.
- [21] P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado, Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: The case of cellulose pyrolysis, *Thermochim. Acta.* 552 (2013) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>.
- [22] J.B. Dahiya, K. Kumar, M. Muller-Hagedorn, H. Bockhorn, Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods, *Polym. Int.* 57 (2008) 722–729. <https://doi.org/10.1002/PI.2398>.
- [23] B.L.F. Chin, S. Yusup, A. Al Shoaibi, P. Kannan, C. Srinivasakannan, S.A. Sulaiman, Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene, *Energy Convers. Manag.* 87 (2014) 746–753. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.043>.
- [24] T. Zhang, X. Li, X. Qiao, M. Zheng, L. Guo, W. Song, W. Lin, Initial Mechanisms for an Overall Behavior of Lignin Pyrolysis through Large-Scale ReaxFF Molecular Dynamics Simulations, *Energy and Fuels*. 30 (2016) 3140–3150. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00247>.

- [25] J.Y. Yeo, B.L.F. Chin, J.K. Tan, Y.S. Loh, Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics, *J. Energy Inst.* 92 (2019) 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.12.003>.
- [26] M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, C. Aymonier, Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>.
- [27] C.M. Santos, J. Dweck, R.S. Viotto, A.H. Rosa, L.C. de Morais, Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents, *Bioresour. Technol.* 196 (2015) 469–479. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.114>.
- [28] Y. Xu, B. Chen, Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 146 (2013) 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.086>.
- [29] S.C. Turmanova, S.D. Genieva, A.S. Dimitrova, L.T. Vlaev, Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites, *Express Polym. Lett.* 2 (2008) 133–146. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.18>.
- [30] Y.S. Kim, Y.S. Kim, S.H. Kim, Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5313–5317. <https://doi.org/10.1021/es101163e>.
- [31] X. Yuan, T. He, H. Cao, Q. Yuan, Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods, *Renew. Energy*. 107 (2017) 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.026>.
- [32] S. Wang, B. Ru, H. Lin, W. Sun, Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods, *Fuel*. 150 (2015) 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>.
- [33] S. Deng, Y.P. Ting, Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Res.* 39 (2005) 2167–2177. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.033>.
- [34] Y. Luo, Z. Li, X. Li, X. Liu, J. Fan, J.H. Clark, C. Hu, The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review, *Catal. Today*. 319 (2019) 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>.
- [35] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Secondary reactions of lignin-derived primary tar components, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 83 (2008) 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.06.003>.

- [36] D.R. Naron, F.X. Collard, L. Tyhoda, J.F. Görgens, Characterisation of lignins from different sources by appropriate analytical methods: Introducing thermogravimetric analysis-thermal desorption-gas chromatography-mass spectroscopy, *Ind. Crops Prod.* 101 (2017) 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.041>.
- [37] S. Wang, B. Ru, G. Dai, H. Lin, L. Zhang, Influence mechanism of torrefaction on softwood pyrolysis based on structural analysis and kinetic modeling, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 16428–16435. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.082>.
- [38] Q. Lu, W.M. Xiong, W.Z. Li, Q.X. Guo, X.F. Zhu, Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: A promising method for obtaining high yield of light furan compounds, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 4871–4876. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.068>.
- [39] F.X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>.
- [40] S. Zhao, Y. Luo, Multiscale Modeling of Lignocellulosic Biomass Thermochemical Conversion Technology: An Overview on the State-of-the-Art, *Energy and Fuels.* 34 (2020) 11867–11886. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02247>.
- [41] D.K. Shen, S. Gu, The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6496–6504. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>.
- [42] J. Li, X. Bai, Y. Fang, Y. Chen, X. Wang, H. Chen, H. Yang, Comprehensive mechanism of initial stage for lignin pyrolysis, *Combust. Flame.* 215 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.01.016>.
- [43] T.A. Ngo, J. Kim, S.S. Kim, Fast pyrolysis of palm kernel cake using a fluidized bed reactor: Design of experiment and characteristics of bio-oil, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.015>.

# CAPÍTULO 5

PIRÓLISIS, GASIFICACIÓN Y  
COMBUSTIÓN DE *LEUCAENA*  
*LEUCOCEPHALA*: CINÉTICA Y GASES  
OBTENIDOS



## 1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de los tratamientos termoquímicos aplicados a la biomasa es minimizar los subproductos no deseados mediante la optimización de los parámetros del proceso para obtener productos altamente rentables y con un buen balance energético<sup>[1]</sup>. Se aplican calor y alteraciones químicas específicas a la biomasa para generar una serie de fracciones valorizables con una mayor calidad y densidad energética que el uso directo de la propia biomasa<sup>[2]</sup>.

Debido a la complejidad de los procesos termoquímicos de conversión de biomasa, es difícil definir la cinética de estas reacciones y anticipar adecuadamente la formación de bioproductos, por lo que diseñar y optimizar estos procesos es una ardua tarea<sup>[3]</sup>. Una herramienta muy útil para la investigación y comprensión del comportamiento cinético de estos procesos es el análisis termogravimétrico (TGA). Existen numerosos modelos cinéticos para trabajar con los datos numéricos obtenidos por TGA como modelos de ajustes o modelos libres. Sin embargo, aunque estos modelos han sido contrastados para reacciones muy heterogéneas, los modelos cinéticos son comparativamente mejores<sup>[4]</sup>. Entre estos modelos se encuentra una interesante propuesta, el modelo de distribución de energía de activación (DAEM). En el enfoque DAEM se considera que distintas reacciones de primer orden con un componente irreversible están ocurriendo simultáneamente durante el proceso térmico de destrucción de la muestra, por lo que es un método más cercano a la realidad ya que no considera una sola reacción global como sí hacen los métodos cinéticos típicos<sup>[5]</sup>. Estas consideraciones son muy útiles cuando se estudian diferentes procesos termoquímicos como en este capítulo, y es la razón por la que se utiliza el método del modelo distribución de energía de activación (DAEM) para el análisis cinético.

En cuanto a la biomasa, se trabajará con la leguminosa más representativa, elegida entre las especies estudiadas en la primera parte de la Tesis Doctoral, *Leucaena leucocephala*, gracias a sus propiedades en cuanto a fijación de nitrógeno y recuperación de suelos, además de sus ya constatadas características en cuanto a producción de bioquímicos y biocombustibles<sup>[6]</sup>.

La desorción térmica combinada con cromatografía de gases-espectrometría de masas (TD-GC/MS) es un procedimiento frecuente para la investigación de compuestos orgánicos volátiles a partir de muestras gaseosas<sup>[7]</sup>. Por lo tanto, GC/MS se utiliza para analizar los productos gaseosos pudiéndose evitar reacciones secundarias entre productos altamente reactivos<sup>[8]</sup>. El método GC/MS con sistema de desorción fue el elegido para detectar los compuestos volátiles en la gasificación de *L. leucocephala* en TGA en este capítulo.

Los objetivos del capítulo son comparar tres tratamientos termoquímicos (pirólisis, gasificación y combustión) aplicados a *L. leucocephala*, una biomasa leguminosa de gran potencial, desde la perspectiva cinética con la ayuda del análisis termogravimétrico (TGA). El método cinético DAEM se ha empleado para calcular con precisión los parámetros cinéticos. La gasificación de *L. leucocephala* se llevó a cabo utilizando relaciones de equivalencia de oxígeno estequiométrico de 0,25 y 0,50 para identificar compuestos clave y evaluar el potencial de los productos industriales. Estas relaciones de equivalencia están dentro del rango de operación de los gasificadores industriales.

## 2. EXPERIMENTAL

Las muestras de *L. leucocephala* se obtuvieron de un cultivo específico del Campus La Rábida. La madera cosechada se almacenó y secó para triturarse posteriormente en pedazos de entre 2 cm x 0,5 cm. Los fragmentos leñosos se trituraron en un molino de martillos hasta dar astillas con un tamaño de partícula

de 0,5-5 mm, que fue el elegido para las experiencias termogravimétricas. El procedimiento es el mismo que en el capítulo anterior para muestras de biomasa lignocelulósica estudiadas en analizador termogravimétrico.

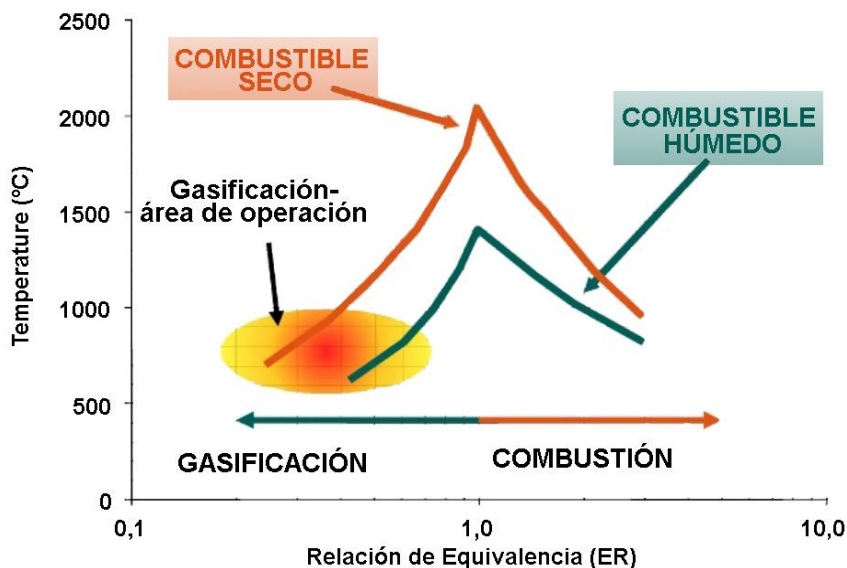
El análisis elemental de *L. leucocephala* reveló una distribución de carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre en la biomasa del 47,3%, 41,6%, 6,1%, 1,9% y 0,1% respectivamente. La fórmula empírica de una molécula teórica de *L. leucocephala* resulta  $\text{CH}_{1,548}\text{O}_{0,661}\text{N}_{0,034}\text{S}_{0,001}$ . Esta fórmula es la que nos proporciona la cantidad de oxígeno estequiométrica necesaria para la completa combustión de las muestras en TGA y, por lo tanto, el punto de partida de los cálculos para trabajar en los márgenes de gasificación. En cuanto al análisis lignocelulósico, las muestras de *L. leucocephala* se dividen en carbohidratos, predominantemente azúcares  $\text{C}_6$  y  $\text{C}_5$  que representan celulosa y hemicelulosa; extractivos; y grupos acetilo, obteniendo 37,1%, 18,4%, 1,9% y 2,1%, respectivamente. El análisis inmediato da una humedad de las muestras del 7,03% y el contenido de materia volátil, cenizas y carbono fijo fue de 81,67%, 1,99% y 16,34%, correspondientemente, estos últimos valores medidos en base seca.

La relación de equivalencia (ER) representa la relación aire-biomasa real con respecto a la estequiométrica y juega un papel clave en la gasificación de la biomasa<sup>[9]</sup>. Cuando ER permanece bajo, se produce más hidrógeno y monóxido, gases de gran importancia y poder calorífico en este proceso<sup>[10]</sup>. ER más altos favorecen la formación de dióxido de carbono, lo que reduce el contenido calorífico del gas de síntesis, debido a que se favorecen las reacciones de oxidación. Esta relación también se ve afectada por el contenido de humedad y volátiles del material alimentado al proceso. Un contenido de agua de hasta el 15% da como resultado un aumento de la ER del sistema y la cantidad de gas, pero por encima de este porcentaje provoca variaciones de temperatura irregulares. Cuanto mayor es el contenido de volátiles más líquidos se obtienen en el proceso.

La relación de equivalencia puede expresarse tanto en función de la relación aire-combustible como directamente tomando el oxígeno como referencia. En el presente estudio se ha calculado con la relación de equivalencia en función del oxígeno<sup>[11]</sup>:

$$ER = \frac{\left[ \frac{m_{combustible}}{m_{oxígeno}} \right]}{\left[ \frac{m_{combustible}}{m_{oxígeno}} \right]_{estequiométrica}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

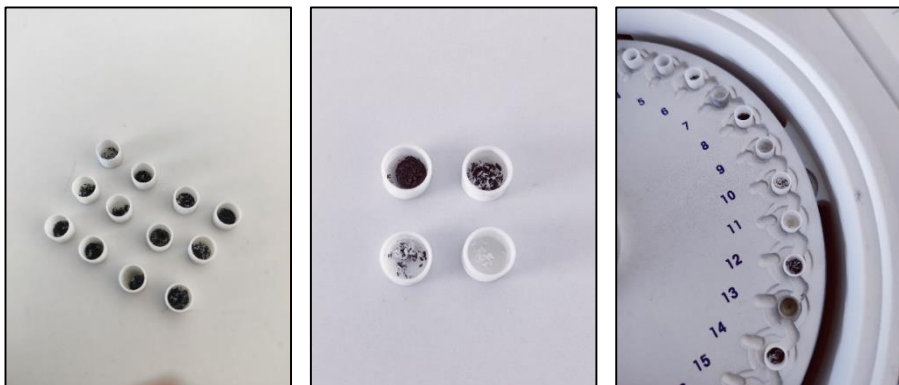
Valores alrededor de 0,25-0,35 ER parecen maximizar la conversión de carbón y, por lo tanto, se usan en plantas comerciales de gasificación a gran escala, aunque se puede trabajar con valores de hasta 0,5 ER. Valores bajos de la relación de equivalencia dejan carbón sin convertir y un mayor contenido de alquitrán.



**Figura 1.** Efecto de la humedad en procesos adiabáticos a alta temperatura en gasificadores de lecho fluidizado circulante.

Las muestras de *L. leucocephala* molidas y bien homogeneizadas se dividieron en los diferentes crisoles de alúmina y se analizaron mediante TGA para los

distintos procesos termoquímicos. En la pirólisis se utilizó nitrógeno como gas inerte para evitar cualquier tipo de reacción secundaria (ER de 0,0). En el caso de la combustión, se utilizó oxígeno puro para asegurar una reacción de oxidación más eficiente (ER de 40,0). Y finalmente, para los tratamientos de gasificación de 0,25 ER y 0,50 ER se utilizaron mezclas de nitrógeno estándar adquiridas a Linde con cantidades subestequiométricas de oxígeno (0,025 y 0,075 % en peso de oxígeno) previamente calculadas con ayuda del análisis elemental de *L. leucocephala*. Estas relaciones entre el oxígeno suministrado y la biomasa se eligieron en base a estudios previos sobre el efecto de la relación de equivalencia, en los que se encontró que entre 0,2 y 0,3 se logran las mejores conversiones en gasificadores industriales con un producto de gas de síntesis de alta energía<sup>[12]</sup>. Por esta razón, se tomó 0,25 ER como un valor cercano a estos óptimos y 0,50 ER como un valor algo más alto para observar cambios en la cinética y los productos.



**Figura 2.** *Crisoles con los experimentos de este apartado (negro, restos de pirólisis; blanco, cenizas de combustión; y en blanco-negro las gasificaciones con distintos ER).*

El método DAEM se ha utilizado para evaluar el comportamiento en la pirólisis de combustibles fósiles, la degradación térmica del carbón activado y otros sistemas de reacción complejos. Algunos estudios recientes ya validan el método

DAEM para biomasa y análisis de la distribución de las energías de activación estimadas de residuos de biomasa o componentes de esta como xilano y celulosa.

El método DAEM se basa en dos suposiciones: la primera, en el mecanismo de descomposición ocurre una cantidad considerable de reacciones paralelas, independientes, de orden 1, 2 o n con energías de activación particulares y, en segundo lugar, estas energías de activación se expresan mediante una función de distribución continua  $f(E_a)$ . La combustión, la gasificación de 0,25 ER, la gasificación de 0,50 ER y la pirólisis de diferentes componentes de *L. leucocephala* (principalmente hemicelulosa, celulosa y lignina) implica muchas reacciones complejas. Por lo tanto, no es lo suficientemente preciso para describir procesos termoquímicos con una sola reacción y, en consecuencia, el método DAEM es muy adecuado en este estudio.

Las muestras de gas se recogieron a la salida del analizador termogravimétrico en los procesos de gasificación a 0,25 ER y 0,50 ER a las temperaturas en las que *L. leucocephala* sufrió una degradación más pronunciada (pico de degradación de celulosa). Los tubos se colocaron en el muestreador automático del cromatógrafo para su análisis. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: 40 °C durante 10 min, se aumentó a 280 °C y 1 mL/min fue el caudal de helio como gas portador elegido en la columna analítica. El espectrómetro de masas se ejecutó en modo de exploración con ionización electrónica. Los compuestos orgánicos volátiles se revelaron por la similitud del espectro de masas registrado por el espectrómetro con los muchos compuestos que están perfectamente identificados en la base de datos de la biblioteca de espectros de masas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

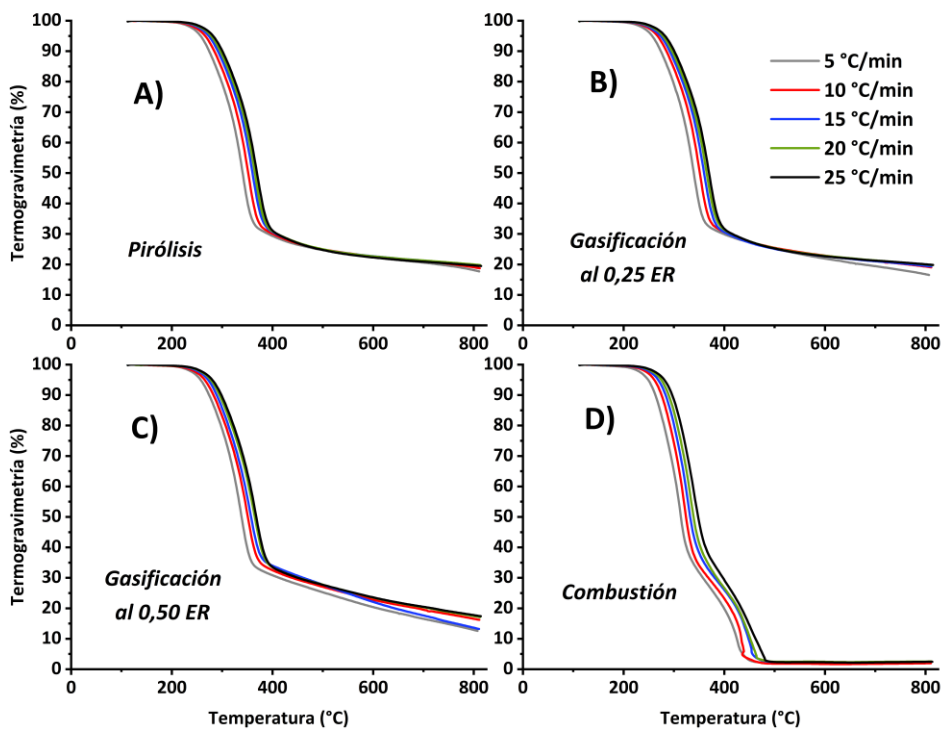
#### 3.1. ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE LEUCAENA LEUCOCEPHALA EN DIFERENTES PROCESOS TERMOQUÍMICOS

##### 3.1.1. Análisis termogravimétrico (TG)

Las curvas termogravimétricas de los procesos termoquímicos aplicados a *L. leucocephala* se muestran en la Figura 3. Como se observa en las gráficas en las etapas iniciales de los procesos termoquímicos apenas hay pérdida de masa, pero se empiezan a dilucidar pequeñas pérdidas alrededor de los 200 °C. Cuando aumentan las rampas de temperatura se observa que en todos los casos las curvas termogravimétricas se desplazan a temperaturas más altas, siendo el grado de sensibilidad de este efecto muy similar entre los distintos procesos. Cuando el proceso llega a la mitad de la conversión total ( $V/V^*$  de 0,50), la temperatura en el proceso a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min fue de 332 °C, 342 °C, 350 °C, 354 °C y 358 °C, respectivamente, en todos los tratamientos excepto en el caso de la combustión que corresponden a 314 °C, 324 °C, 332 °C, 340 °C y 348 °C. Este hecho ilustra que los procesos de degradación de hemicelulosa, celulosa y lignina en rangos de conversión intermedios son muy similares en cuanto a la pérdida de masa con ligeras variaciones incluso en la combustión, ya que este proceso tiene un mayor rango de destrucción de masa provocando la oxidación del carbón y, por lo tanto, la temperatura de volatilización de cada componente es más parecida de lo que pueda entenderse a simple vista.

Además, al observar el rango de conversión ( $V/V^*$ ) entre 0,10 y 0,90, las secciones de temperatura principales fueron 200-400 °C para pirólisis (Figura 3A), 200-450 °C para gasificación al 0,25 ER (Figura 3B), 200-500 °C para gasificación al 0,50 ER (Figura 3C) y 200-480 °C para combustión (Figura 3D). Tanto en el proceso de pirólisis como en el de combustión se llega a un punto en el que apenas se

pierde masa por la degradación de todos los volátiles y la oxidación de todo el carbón, correspondientemente. Sin embargo, en los procesos de gasificación en etapas de degradación a temperaturas más altas, se siguen produciendo reacciones de descomposición, que avanzarían incluso a 800-1.100 °C. La presencia de gases de evolución y dióxido de carbono en los procesos de gasificación provoca reacciones gas-carbón, induciendo una cola de pérdida de masa más inclinada en las curvas TG observadas en estudios recientes<sup>[13]</sup> cuanto más oxígeno esté presente en el proceso. Por otro lado, en la combustión se diferencian bien dos pendientes de las diferentes curvas TG (Figura 3D) debido a la existencia de dos zonas de reacción típicas en la combustión (degradación de volátiles y oxidación de carbón)<sup>[14]</sup>.



**Figura 3.** Curvas termogravimétricas (TGA) de diferentes tratamientos termoquímicos aplicados a *L. leucocephala*.

### 3.1.2. Análisis de la derivada termogravimétrica (DTG)

Los gráficos de las curvas DTG de *L. leucocephala* se muestran en la Figura 5.

#### □ Pirólisis

El proceso de pirólisis se divide en dos zonas, una primera etapa donde tiene lugar la mayor parte de la descomposición llamada pirólisis activa (200-400 °C) y una segunda conocida como pirólisis pasiva (400-700 °C) (Figura 5A)<sup>[15]</sup>.

La primera zona muestra dos picos amalgamados que representan la degradación de hemicelulosa y celulosa con valores máximos alrededor de 310, 315, 318, 321 y 325 °C, a 5, 10, 15, 20 y 25 °C/ min, referidos respectivamente a la hemicelulosa que comienza a degradarse entre 200 y 240 °C. En cuanto a la celulosa, se degrada junto con los últimos restos de hemicelulosa y cierta cantidad de lignina, pero sobre todo destaca su destrucción en el rango entre 320-400 °C con picos en torno a 341, 352, 368, 366 y 370 °C, a 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min, respectivamente. Observando la tendencia a partir de los 400 °C, en la zona de pirólisis pasiva continúa levemente la volatilización de algunos compuestos, especialmente la lignina, cuyos procesos de aromatización producen una pérdida de peso lenta<sup>[16]</sup>.

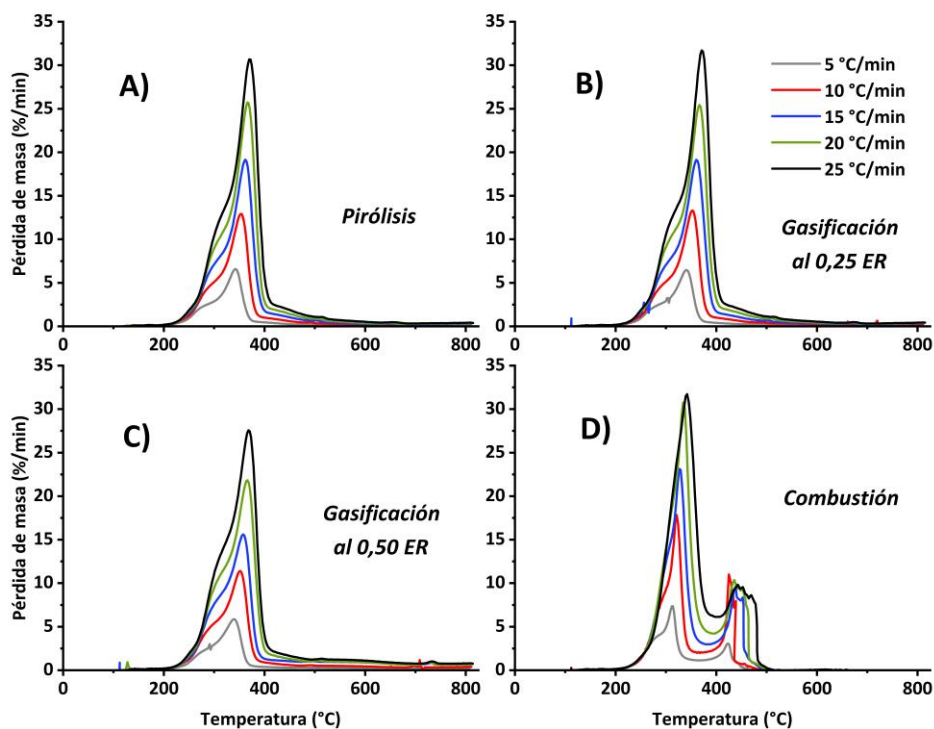


**Figura 4.** *Crisoles de Leucaena leucocephala como materia prima, pirolizada, quemada (arriba) y gasificada al 0,25 y 0,50 de ER (abajo).*

#### Gasificación

Los procesos de gasificación en los que se utilizaron mezclas de nitrógeno con oxígeno subestequiométrico muestran comportamientos muy similares a la pirólisis más estricta. De hecho, la temperatura de máxima degradación de la hemicelulosa y la celulosa fueron prácticamente idénticas en la gasificación 0,25 ER y muy ligeras diferencias en el caso de la gasificación 0,50 ER respecto a la pirólisis. Estos picos de degradación de la celulosa fueron 6,6, 13,2, 19,1, 25,6 y 31,1 %/min, a 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min, respectivamente, en pirólisis y 0,25 ER gasificación, pero estos resultados se redujeron considerablemente hasta 5,8, 11,4, 15,6, 21,8 y 27,6 %/min si hablamos de 0,50 ER gasificación (Figura 5B y 5C). Este fenómeno sugiere que con muy poca cantidad de oxígeno no hay efectos apreciables en cuanto a la degradación del componente en la zona activa, aunque cuando el aporte de oxígeno empieza a ser mayor se empiezan a observar pequeños cambios. Es determinante en determinadas reacciones superficiales, modificando la dinámica del proceso hacia una gasificación de carbón más

compleja<sup>[17]</sup>. Al final de ambas gasificaciones, no se observa ningún pico en las curvas DTG, lo que sugiere que los procesos de gasificación aún no son relevantes en las experiencias. Sería muy recomendable realizar estudios termogravimétricos entre 800 °C y 1.100 °C.



**Figura 5.** Curvas termogravimétricas derivadas (DTG) de diferentes tratamientos termoquímicos aplicados a *L. leucocephala*.

#### ☐ Combustión

En la combustión se produce una degradación mucho más intensa de los compuestos lignocelulósicos, aunque las primeras fases están muy relacionadas con la pirólisis, hasta el punto de no diferenciar correctamente los picos de destrucción de hemicelulosa y celulosa en velocidades de calentamiento superiores. Algunas características de este proceso estudiadas fueron la  $T_{ig}$  (temperatura de ignición),

$T_{pmax}$  (temperatura a la que se produce la mayor pérdida de masa, pico máximo de la curva DTG),  $T_{pmax2}$  (temperatura pico en la zona de combustión del carbón) y  $T_b$  (temperatura de quemado)<sup>[18]</sup>. En la curva termogravimétrica y más aún en la curva derivada, se observan claramente dos zonas de pérdida de masa (Figura 5D). En la primera zona ocurre el calentamiento y pirólisis de *L. leucocephala*, incluyendo la ignición y liberación de compuestos volátiles, que comienza alrededor de los 255 °C ( $T_{ig}$ ). En esta primera zona se observaron picos máximos de degradación ( $T_{pmax}$ ) en 314, 321, 327, 334 y 342 °C, a 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min, respectivamente, con tasas de degradación más altas que en pirólisis y gasificación (7,4, 1,8, 23,1, 30,8 y 31,7 %/min) pero a temperaturas más bajas que podrían ser el resultado de los efectos de difusión de los gases de evolución pirolíticos<sup>[19]</sup>. La segunda zona se basa en la oxidación del carbón y el alquitrán que quedan tras la pérdida de los volátiles en la biomasa, difundiendo el oxígeno a través de los poros y produciendo la combustión<sup>[20]</sup>. Para la zona de combustión se registraron picos ( $T_{pmax2}$ ) en 424, 425, 438, 435 y 442 °C, a 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min, respectivamente, con velocidades de degradación máximas de 3,1, 11,0, 9,6, 10,4 y 9,8 %/min. Para *L. leucocephala*, se obtuvieron unas temperaturas de quemado del carbono remanente de 438, 443, 459, 472 y 487 °C, a 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min, respectivamente.

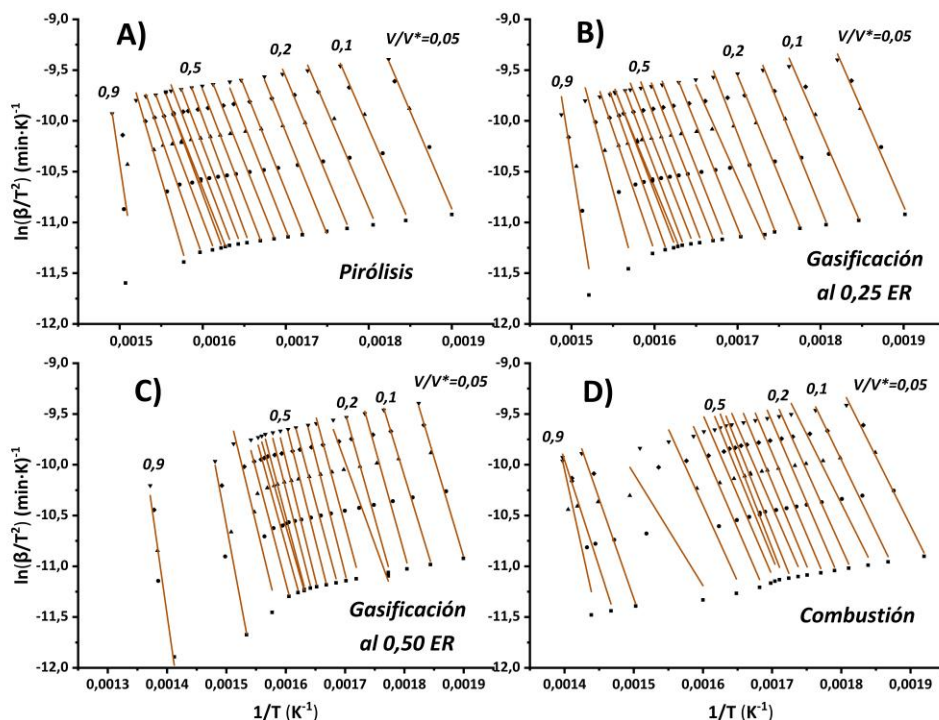
### *3.1.3. Análisis cinético mediante el modelo de distribución de energías de activación (método DAEM)*

Para obtener una base teórica del comportamiento de pirólisis, gasificación y combustión de *L. leucocephala*, se realizó un análisis cinético. Los datos cinéticos de reacción de estado sólido son interesantes para comprender los procesos de producción de energía y químicos a partir de recursos de biomasa. Mediante TGA se pueden distinguir las principales zonas de reacción de cada proceso termoquímico y así analizar de forma sencilla la cinética de estos procesos. La Figura 6 muestra los gráficos de Arrhenius para los cuatro procesos termoquímicos:

A) Pirólisis, B) Gasificación al 0,25 ER, C) Gasificación al 0,50 ER y D) Combustión, a partir de los cuales se calculan las energías de activación para cada conversión. En estos gráficos se puede empezar a distinguir como los procesos de pirólisis y gasificación son cinéticamente similares con una mayor inclinación a medida que avanza la reacción, es decir, mayor energía de activación. También se observaron otros aspectos, por ejemplo, la zona de oxidación del carbón remanente en el proceso de combustión con una conversión de 0,70 tiene una mayor horquilla o los picos de máxima degradación de biomasa cuando las líneas casi se superponen en todos los tratamientos termoquímicos. Los valores numéricos de la energía de activación se recogen en la Tabla 1 y se representan en la Figura 7 a diferentes conversiones para visualizar mejor ciertos aspectos reseñables.

#### □ Pirólisis

La pirólisis se divide en tres zonas, en primer lugar, entre 0,05 y 0,25 se tiene la degradación de las hemicelulosas con una energía de activación promedio de 161 kJ/mol cercana a valores reportados para bambú aislado de hemicelulosa que resultó en 167 kJ/mol<sup>[21]</sup>. La segunda y mayor zona es la descomposición de la celulosa y cierta cantidad de lignina entre 0,25 y 0,65 con una energía de activación de aproximadamente 176 kJ/mol, cercana a estudios recientes para madera de pino que reportaron un valor de 180 kJ/mol<sup>[22]</sup>. Y, por último, la lenta y compleja destrucción de las estructuras de lignina se produce con un pico de energía de activación de 455 kJ/mol a una tasa de conversión de 0,90, correspondiente al área de degradación más difícil de todas las experiencias, similar a estudios propios recientes<sup>[23]</sup>.



**Figura 6.** Gráficas de Arrhenius de  $\beta/T^2$  frente a  $1/T$  para cada valor de  $V/V^*$  para diferentes procesos termoquímicos: A) Pirólisis, B) Gasificación al 0,25 ER, C) Gasificación 0,50 ER y D) Combustión (  $\nabla$  25°C/min,  $\blacklozenge$  20°C/min,  $\blacktriangle$  15°C/min,  $\bullet$  10°C/min,  $\blacksquare$  5°C/min).

Gasificación

Con respecto a la gasificación 0,25 ER, la cantidad de oxígeno introducida es tan pequeña que apenas hay diferencias con la pirólisis a lo largo de la rampa de degradación. Aun así, se detectan pequeñas fluctuaciones en la energía de activación en puntos específicos de interés como el inicio de la volatilización de la celulosa ( $V/V^*$  de 0,30), ya que la energía de activación se reduce de 170 kJ/mol a 152 kJ/mol, y en el pico de destrucción de lignina ( $V/V^*$  de 0,90), donde la energía de activación es ligeramente inferior (425 kJ/mol en lugar de 455 kJ/mol en el caso de la pirólisis). Esto implica que, aunque en muy baja proporción, el oxígeno

interfiere en la volatilización de ciertos compuestos, alterando los mecanismos de reacción. La gasificación 0,50 ER tiene suficiente oxígeno para detectar reacciones más complejas en base a que las energías de activación que son mayores que en el caso de la pirólisis y la gasificación 0,25 ER. Este hecho indica que en esa zona no solo ocurren rupturas de estructuras lignocelulósicas, sino también reacciones de recombinación más complejas con el oxígeno involucrado. La primera zona de volatilización ( $V/V^*=0,05-0,20$ ), principalmente hemicelulosa, tiene una energía de activación ligeramente superior a la de la pirólisis y gasificación 0,25 ER, con un valor de 167 kJ/mol. Pero, en el momento en que comienza la ruptura de las primeras estructuras de celulosa, el oxígeno del ambiente reduce considerablemente la energía de activación hasta 134 kJ/mol ( $V/V^*$  de 0,25). Sin embargo, la energía de activación promedio a lo largo de la zona principal de descomposición de la celulosa junto con la lignina ( $V/V^*=0,30-0,65$ ) es sensiblemente mayor con una estimación de 186 kJ/mol. En la última zona de descomposición de *L. leucocephala* en el proceso de gasificación 0,50 ER, este estudio detecta un pico de energía de activación de 343 kJ/mol, lo que concuerda con los datos de reacciones complejas de gasificación de carbón, como la oxidación parcial de carbón con un ambiente deficiente en oxígeno ( $2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$ ) y la reacción de Boudouard con el dióxido de carbono encontrado en los gases de evolución durante la volatilización ( $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ ), normalmente por encima de 750 °C<sup>[13]</sup>. Cuando las temperaturas superan los 700 °C, las reacciones de gasificación gas-carbón son endotérmicas y tienden a formar gas de síntesis ( $CO + H_2$ ) con energías de activación más bajas que la pirólisis<sup>[24]</sup>.

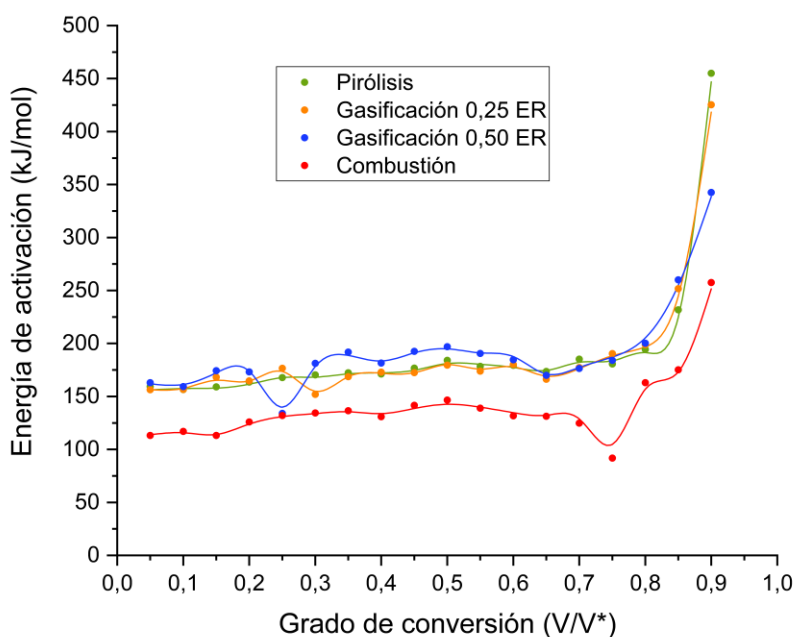
**Tabla 1.** Energías de activación de *L. leucocephala* a cada grado de conversión específica V/V\* estimadas aplicando el método DAEM.

<i>Leucaena leucocephala</i>								
V/V*	Pirólisis		0,25 ER Gasificación		0,50 ER Gasificación		Combustión	
	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
0,05	159,26	0,989	156,39	0,990	162,93	0,994	113,24	0,991
0,1	156,46	0,990	156,64	0,987	159,29	0,997	116,96	0,993
0,15	158,96	0,988	168,26	0,996	174,30	0,982	113,14	0,979
0,2	163,56	0,994	164,66	0,997	173,14	0,990	125,89	0,992
0,25	167,83	0,998	176,59	0,990	133,92	0,980	131,99	0,987
0,3	170,29	0,998	151,94	0,988	181,23	0,975	134,37	0,989
0,35	172,27	0,993	168,68	0,996	191,80	0,994	136,58	0,981
0,4	171,26	0,995	172,85	0,989	181,52	0,994	130,87	0,972
0,45	176,72	0,998	172,47	0,996	192,51	0,995	141,60	0,986
0,5	184,14	0,992	179,48	0,990	196,90	0,989	146,60	0,952
0,55	178,38	0,991	173,85	0,989	190,53	0,991	138,92	0,943
0,6	179,40	0,989	180,06	0,994	184,59	0,991	131,76	0,959
0,65	173,63	0,995	166,17	0,998	169,96	0,994	131,26	0,982
0,7	185,25	0,992	177,27	0,992	176,39	0,984	124,79	0,956
0,75	180,61	0,992	190,47	0,997	184,12	0,966	91,80	0,587
0,8	194,41	0,996	198,78	0,986	200,22	0,929	162,93	0,988
0,85	231,78	0,989	251,76	0,935	260,01	0,888	175,22	0,982
0,9	455,01	0,794	425,31	0,907	342,52	0,935	257,54	0,855

☐ Combustión

En lo que se refiere a la combustión, este proceso es significativamente diferente al anterior, aunque la primera zona de reacción es bastante similar. La primera zona de liberación de compuestos volátiles ligeros, cuya energía de activación es de 120 kJ/mol (V/V\*=0,05-0,25), es la zona de ignición. Posteriormente se localiza la celulosa y parte de la zona de desvolatilización de la lignina menos compleja (V/V\*=0,25-0,65) con una energía de activación de 136

kJ/mol, valor que no difiere mucho de otros estudios de combustión como la combustión de cascarilla de arroz con 142 kJ/mol<sup>[14]</sup>. El carbón y el alquitrán, uno de los materiales volátiles que se liberan, permiten que el oxígeno pase a través de su estructura porosa, oxidándose rápida y exotérmicamente. Esta zona ( $V/V^*=0,05-0,25$ ) tiene una energía de activación promedio de 107 kJ/mol destacando un pico mínimo de 92 kJ/mol. La combustión de alquitranes y compuestos de carbono recalcitrantes ( $V/V^*=0,80-0,85$ ) tiene una energía de activación promedio de 169 kJ/mol y la destrucción de las ligninas más pesadas en  $V/V^*=0,90$  se sitúan en energías de 258 kJ/mol. La combustión es un proceso mucho más sencillo de iniciar cinéticamente y destruye la biomasa casi en su totalidad<sup>[25]</sup>, generando agua, dióxido de carbono y óxidos como el azufre o metales volátiles, dejando cenizas inorgánicas como residuo sólido.



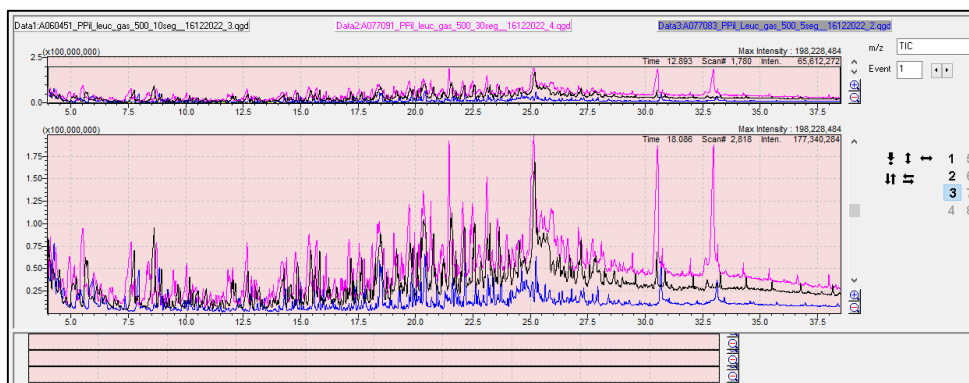
**Figura 7.** Distribución de las energías de activación frente a la tasa de conversión ( $V/V^*$ ) en los diferentes tratamientos termoquímicos aplicados a *L. leucocephala*.

### 3.2. ESTUDIO DE GASIFICACIÓN-CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GA-GC/MS) DE *LEUCAENA LEUCOCEPHALA*

Los productos orgánicos volátiles obtenidos en los experimentos de gasificación con 0,25 ER y 0,50 ER de *L. leucocephala* y analizados por TD-GC/MS se enumeran en la Tabla 2. Se observaron datos interesantes y variaciones significativas al distinguir entre diferentes relaciones de equivalencia en la gasificación y con respecto a la compuesto obtenido en proceso pirolítico sin atmósfera oxidante estudiados en el capítulo anterior<sup>[23]</sup>.

Para la gasificación, se detecta una cantidad notable de hexano en los productos de la gasificación tanto de 0,25 ER como de 0,50 ER. El proceso de gasificación de 0,25 ER da un 7,00 % de hexano, mientras que la contribución de la gasificación de 0,50 ER es mucho más destacada con un 44,96 %, lo que le da a este último más capacidad para producir bio-oil de calidad. La gasificación de 0,25 ER muestra una gama de compuestos de cadena corta en comparación con la gasificación de 0,50 ER, como el ácido acético (7,64 %) producido por la degradación de hemicelulosa y celulosa<sup>[26]</sup>, dioxinas (2,07%), piridina (2,34%), derivados del piruvato (2-oxopropanoato de metilo) (4,21%), furan-2-carbaldehído (furfural) (4,59%) producido principalmente a partir de las unidades de xilano<sup>[27]</sup> o pentanal (1,90%), que desaparecen por interacciones con mayor cantidad de oxígeno en 0,50 ER gasificación que origina dióxido de carbono y agua predominantemente. El mismo comportamiento siguen las cetonas que se detectan ampliamente en la gasificación de 0,25 ER con más del 30% del total de productos, principalmente 1-hidroxiopropan-2-ona (19,48%), butano-2,3-diona (11,82%) y 1-propan-2-iloxiopropan-2-ona (3,17%), que disminuyó a menos del 10% en 0,50 ER gasificación, siendo el compuesto que mejor tolera el aumento de oxígeno la 1-hidroxiopropan-2-ona (7,38%) y mostrado otras cetonas complejas como la 5-(hidroximetil)oxolan-2-ona (0,87%). Como se puede observar, la

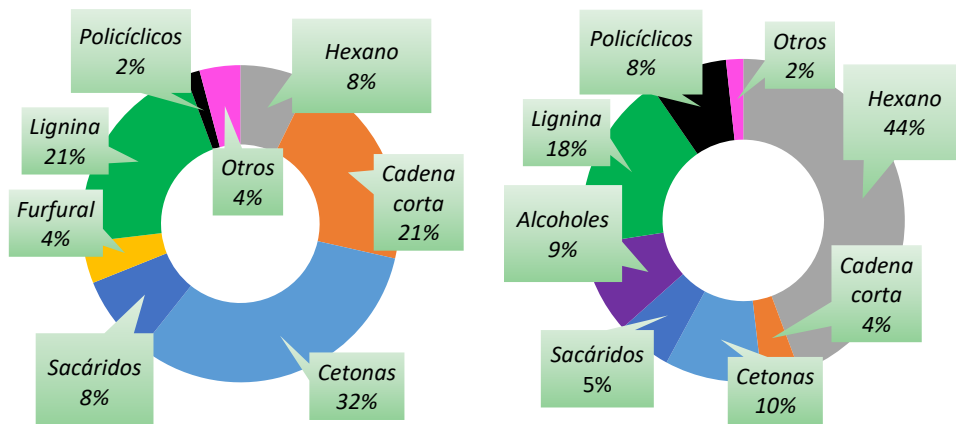
1-hidroxiopropan-2-ona se obtendrá en los productos del termotratamiento en cantidad suficiente para justificar su separación y, gracias a su estructura molecular única, es un intermedio esencial y forma parte de numerosos productos de la industria farmacéutica, plaguicidas, pigmentos o fragancias<sup>[28]</sup>.



**Figura 8.** Pirograma de los experimentos de gasificación 0,25 ER de *Leucaena leucocephala*.

Además, la descomposición por gasificación 0,50 ER de *L. leucocephala* produce diversos compuestos alcohólicos (8,99%), destacándose el 2-metilpropan-1-ol (7,02%). Otros alcoholes interesantes que se detectan en la gasificación de 0,50 ER son poli glicoles simples, por ejemplo, 2-(2-hidroxi-etoxi)etanol (dietilenglicol, 0,54%) y cadenas más largas como tetraetilenglicol (0,50%) y pentaetilenglicol (0,27%). Estos compuestos se utilizan ampliamente como anticongelantes, lubricantes y disolventes específicos en la industria química<sup>[29]</sup>. Como resultado de la destrucción de la hemicelulosa y la celulosa, se detectan compuestos sacáridos volátiles, cuya cantidad total no varía significativamente entre los diferentes procesos de gasificación, incluso en la pirólisis, con un 8,28% para la gasificación de 0,25 ER, un 5,54% para la gasificación de 0,50 ER y 5,10% para pirólisis de *L. leucocephala*<sup>[23]</sup>. Un aspecto que sí cambia es su composición, ya que para la pirólisis se contó principalmente con

glucopiranososa (2,22%), seguida de manosa y galactosa, y en la gasificación destaca la alosa (5,50% y 4,12% en gasificación 0,25 ER y 0,50 ER, respectivamente) seguida de cerca por la sacarosa. La D-alosa también es uno de los compuestos del bio-oil de biomasa más relevantes en otros estudios de gasificación de biomasa, como el serrín de pino<sup>[30]</sup>.



**Figura 9.** Evolución de los principales grupos de compuestos en la gasificación 0,25 ER y 0,50 ER de *Leucaena leucocephala*.

Los compuestos derivados de la destrucción de la lignina fueron claramente los más detectados en la pirólisis de *L. leucocephala*. Sin embargo, en gasificación, aunque también se detectaron compuestos de lignina (21,58% y 17,38% para gasificación 0,25 ER y gasificación 0,50 ER, respectivamente), se aprecia claramente en mucha menor medida (52,49% para pirólisis). En la gasificación, las cetonas y los alcoholes derivados de la lignina se encuentran en mayor proporción en comparación con la pirólisis, en la que las unidades de guaiacol y siringol se encuentran en mayor extensión. Finalmente, es necesario comentar la detección de determinados productos aromáticos policíclicos que nos hacen dar cuenta del inicio de reacciones de gasificación y destrucción de las estructuras de carbono más pesadas en la biomasa, dando lugar al 6-(5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2-il)-

1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (1,48% y 7,58% para gasificación de 0,25 ER y gasificación de 0,50 ER, respectivamente). Estos productos de carbono pesado a temperaturas más altas y con la presencia de dióxido de carbono y otros compuestos gaseosos formarán gas de síntesis (CO + H<sub>2</sub>) en las condiciones adecuadas. Este compuesto es el producto policíclico más representativo en el proceso de gasificación de *L. leucocephala* y consiste en dos anillos aromáticos unidos cíclicamente a un anillo de ciclohexano que están unidos por un enlace C-C en el carbono aromático. Este tipo de compuestos se toman como referencia para la formación de alquitrán y en su cuantificación en procesos de gasificación de biomasa, como es el caso de la naftaleno<sup>[31]</sup>.

**Tabla 2.** Productos de cromatografía de gases-espectrometría de masas (TD-GC/MS) de *L. leucocephala* en dos atmósferas de gasificación distintas (0,25 ER y 0,50 ER).

Compuestos	Fórmula molecular	PM (g/mol)	<i>L. leucocephala</i>			
			Gasificación 0,25 ER		Gasificación 0,50 ER	
			Tr (min)	Área (%)	Tr (min)	Área (%)
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	4,03	7,64		
Butano-2,3-diona (diacetilo)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86,09	4,07	11,82		
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18	4,16	7,00	4,16	44,96
2-metilpropan-1-ol (isobutanol)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12			4,36	7,02
1-hidroxiopropan-2-ona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74,08	4,75	19,48	4,73	7,38
2,3-dihidro-1,4-dioxina	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86,09	5,38	2,07		
Piridina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79,10	6,22	2,34		
1-propan-2-iloxipropan-2-ona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116,16	6,70	3,17		
2-oxopropanoato de metilo	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	102,09	7,27	4,21		
Furan-2-metanal (furfural)	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96,08	8,84	4,59		
1-(4,6-dimetoxi-2,3-dimetilfenil)etanona	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	208,25			12,63	1,03
2-(2-hidroxi-etoxi)etanol (diethylenglicol)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	106,12			12,95	0,54
2-propilpentan-1-ol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130,23			14,92	0,66
Oxolan-2-ilmetanol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102,13			15,84	0,72
1-feniletanona (acetofenona)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120,15			16,06	0,57
2-metoxifenol (guaiacol)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	124,14	16,64	0,91	16,62	0,23
Pentanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86,13	16,72	1,90	16,71	1,06
Ácido benzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,12	18,16	1,07	18,15	1,31

Compuestos	Fórmula molecular	PM (g/mol)	<i>L. leucocephala</i>			
			Gasificación 0,25 ER		Gasificación 0,50 ER	
			Tr (min)	Área (%)	Tr (min)	Área (%)
5-(hidroximetil)oxolan-2-ona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	116,11			18,81	0,87
1,2-bencenodiol (catecol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110,11	18,94	1,75	18,93	0,65
1,4:3,6-Dianhidro-.alfa.-d-glucopiranos	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	144,12	19,34	1,12	19,33	0,66
Sacarosa	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342,30	20,13	1,66	20,10	0,76
2,6-dimetoxifenol (siringol)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	154,16	22,11	3,22	22,09	1,28
3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152,15			23,03	0,47
4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152,15	23,04	0,80		
Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	168,15	23,77	2,00	23,76	0,92
D-alosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180,16	24,33	5,50	24,29	4,12
1-(3-hidroxi-4-metoxifenil)etanona	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166,17	24,52	0,82		
Tetraetilenglicol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	194,23			24,62	0,50
5-terc-butylbenceno-1,2,3-triol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182,23	25,08	1,30	25,07	0,61
1-(3-metoxi-4-propan-2-iloxilifenil)propan-2-ona	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	222,28	25,23	2,09	25,21	0,95
Hexanoato de propan-2-ilo	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158,24	25,31	1,48	25,29	0,77
Ác. 3,5-diterc-butyl-4-formilbenzoico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	262,34			25,47	7,21
6-(5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-il)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub>	262,38	25,64	1,48	25,65	7,58
1-(3,5-dimetoxifenil)etanona	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	180,20	25,70	1,20	25,69	0,81
Dietilbenceno-1,2-dicarboxilato	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222,24			26,16	0,79
4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	182,17	27,18	0,79	27,17	0,49
2,6-dimetoxi-4-prop-2-enilfenol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	194,23	27,73	1,64	27,72	0,71
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)etanona	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	196,20	28,24	0,76		
3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)prop-2-enal	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	178,18	28,30	0,83		
1-(2,6-dihidroxi-4-metoxifenil)butan-1-ona	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	210,23	28,74	2,39	28,72	0,94
Nonaetilenglicol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	238,28			28,83	0,27
Hexadecanoato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270,45			30,56	1,02
Ácido pentadecanoico	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242,40	31,01	2,15	31,00	2,13
Octadecanoato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	198,51	33,02	0,80		

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H.H. Mardhiah, H.C. Ong, H.H. Masjuki, S. Lim, Y.L. Pang, Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production, *Energy Convers. Manag.* 144 (2017) 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.038>.
- [2] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 504–517. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>.
- [3] H. Liu, M.S. Ahmad, H. Alhumade, A. Elkamel, S. Sammak, B. Shen, A hybrid kinetic and optimization approach for biomass pyrolysis: The hybrid scheme of the isoconversional methods, DAEM, and a parallel-reaction mechanism, *Energy Convers. Manag.* 208 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112531>.
- [4] Q.H. Ng, B.L.F. Chin, S. Yusup, A.C.M. Loy, K.Y.Y. Chong, Modeling of the co-pyrolysis of rubber residual and HDPE waste using the distributed activation energy model (DAEM), *Appl. Therm. Eng.* 138 (2018) 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.069>.
- [5] K. Czajka, A. Kisiela, W. Moroń, W. Ferens, W. Rybak, Pyrolysis of solid fuels: Thermochemical behaviour, kinetics and compensation effect, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.027>.
- [6] D. Madayi, P.H. Surya, K.K. Elyas, A Glucose binding lectin from *Leucaena leucocephala* seeds and its mitogenic activity against human lymphocytes, *Int. J. Biol. Macromol.* 163 (2020) 431–441. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.025>.
- [7] M. Ruiz-Montoya, A. Palma, S. Lozano-Calvo, E. Morales, M.J. Díaz, Kinetic synergistic effect in co-pyrolysis of *Eucalyptus globulus* with high and low density polyethylene, *Energy Reports.* 8 (2022) 10688–10704. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.08.200>.
- [8] J. Li, Y. Tian, P. Zong, Y. Qiao, S. Qin, Thermal cracking behavior, products distribution and char/steam gasification kinetics of seawater *Spirulina* by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Renew. Energy.* 145 (2020) 1761–1771. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.096>.
- [9] A. Martin, *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, ScienceDirect (2017). <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780128047927/encyclopedia-of-sustainable-technologies> (accessed May 24, 2023).
- [10] F. Scala, *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification - 1st Edition* (2013). <https://www.elsevier.com/books/fluidized-bed-technologies-for-near-zero-emission-combustion-and-gasification/scala/978-0-85709-541-1> (accessed May 24, 2023).

- [11] P. Palies, Stabilization and Dynamic of Premixed Swirling Flames: Prevaporized, Stratified, Partially, and Fully Premixed Regimes., (2020) 1–378. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2019-0-00497-9>.
- [12] D.S. Upadhyay, A.K. Sakhiya, K. Panchal, A.H. Patel, R.N. Patel, Effect of equivalence ratio on the performance of the downdraft gasifier – An experimental and modelling approach, *Energy*. 168 (2019) 833–846. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.133>.
- [13] A. Meng, S. Chen, Y. Long, H. Zhou, Y. Zhang, Q. Li, Pyrolysis and gasification of typical components in wastes with macro-TGA, *Waste Manag.* 46 (2015) 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.025>.
- [14] K.G. Mansaray, A.E. Ghaly, Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy*. 17 (1999) 19–31. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00022-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00022-7).
- [15] M. Radhakumari, D.J. Prakash, B. Satyavathi, Pyrolysis characteristics and kinetics of algal biomass using tga analysis based on ICTAC recommendations, *Biomass Convers. Biorefinery*. 6 (2016) 189–195. <https://doi.org/10.1007/s13399-015-0173-7>.
- [16] A.G. Margellou, P.A. Lazaridis, I.D. Charisteidis, C.K. Nitsos, C.P. Pappa, A.P. Fotopoulos, S. Van den Bosch, B.F. Sels, K.S. Triantafyllidis, Catalytic fast pyrolysis of beech wood lignin isolated by different biomass (pre)treatment processes: Organosolv, hydrothermal and enzymatic hydrolysis, *Appl. Catal. A Gen.* 623 (2021) 118298. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118298>.
- [17] A. Ramos, E. Monteiro, A. Rouboa, Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 110 (2019) 188–206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.048>.
- [18] J.J. Lu, W.H. Chen, Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis, *Appl. Energy*. 160 (2015) 49–57. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2015.09.026>.
- [19] R. Kaji, Y. Hishinuma, Y. Nakamura, Low temperature oxidation of coals: Effects of pore structure and coal composition, *Fuel*. 64 (1985) 297–302. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90413-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90413-2).
- [20] K. Jayaraman, I. Gökalp, Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge, *Energy Convers. Manag.* 89 (2015) 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.058>.
- [21] J. Zou, H. Hu, M.M. Rahman, D. Yellezuome, F. He, X. Zhang, J. Cai, Non-Isothermal Pyrolysis of Xylan and Lignin: A Hybrid Simulated Annealing Algorithm and Pattern Search Method to Regulate Distributed Activation Energies, *SSRN Electron. J.* 187 (2022) 115501. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4059367>.

- [22] C.N. Arenas, M.V. Navarro, J.D. Martínez, Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model, *Bioresour. Technol.* 288 (2019) 121485. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121485>.
- [23] S. Clemente-Castro, A. Palma, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz, Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 162 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105457>.
- [24] Ting Wang, *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies*, 2017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2014-0-00849-0>.
- [25] E.M. Fisher, C. Dupont, L.I. Darvell, J.M. Commandré, A. Saddawi, J.M. Jones, M. Grateau, T. Nocquet, S. Salvador, Combustion and gasification characteristics of chars from raw and torrefied biomass, *Bioresour. Technol.* 119 (2012) 157–165. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.05.109>.
- [26] C. Font Palma, Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review, *Appl. Energy.* 111 (2013) 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.082>.
- [27] D.K. Shen, S. Gu, A. V. Bridgwater, Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 87 (2010) 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.001>.
- [28] H.J. Choe, K.H. Song, Liquid-Liquid Equilibria for Pseudo-Ternary Systems of 1-Hydroxypropan-2-one + Water + Cyclic Terpene-Based Mixtures at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 68 (2023) 430–440. [https://doi.org/10.1021/ACS.JCED.2C00737/SUPPL\\_FILE/JE2C00737\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.JCED.2C00737/SUPPL_FILE/JE2C00737_SI_001.PDF).
- [29] A. Hayyan, M.K. Hadj-Kali, M.Z.M. Salleh, M.A. Hashim, S.R. Rubaidi, M. Hayyan, M.Y. Zulkifli, S.N. Rashid, M.E.S. Mirghani, E. Ali, W.J. Basirun, Characterization of tetraethylene glycol-based deep eutectic solvents and their potential application for dissolving unsaturated fatty acids, *J. Mol. Liq.* 312 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113284>.
- [30] X. Tian, P. Niu, Y. Ma, H. Zhao, Chemical-looping gasification of biomass: Part II. Tar yields and distributions, *Biomass and Bioenergy.* 108 (2018) 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.11.007>.
- [31] A. Horvat, M. Kwapinska, G. Xue, S. Dooley, W. Kwapinski, J.J. Leahy, Detailed Measurement Uncertainty Analysis of Solid-Phase Adsorption-Total Gas Chromatography (GC)-Detectable Tar from Biomass Gasification, *Energy and Fuels.* 30 (2016) 2187–2197. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02579>.



# CAPÍTULO 6

OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS Y  
ANÁLISIS INTEGRAL DE PRODUCTOS DE  
LA PIRÓLISIS DE *LEUCAENA*  
*LEUCOCEPHALA* EN PLANTA PILOTO CON  
REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO



## 1. INTRODUCCIÓN

La pirólisis es uno de los tratamientos termoquímicos que mejor aprovecha la biomasa, ya que produce líquidos (bio-oil), sólidos (biocarbón) y gases, con cierto contenido en gas de síntesis ( $H_2+CO$ )<sup>[1]</sup>. A pesar de las ventajas de la pirólisis para producir bio-oil como componente normalmente preferido, este líquido tiene muy malas características para uso directo en equipos de combustión y tratamientos existentes debido a su alto contenido de oxígeno y humedad, alta viscosidad y acidez, así como baja estabilidad y bajo poder calorífico<sup>[2]</sup>. Por tanto, la búsqueda de las mejores condiciones de trabajo en la pirólisis de biomasa y sus pretratamientos más adecuado son cruciales en la puesta en marcha del proceso en la búsqueda de los estándares de calidad más altos de cada producto.

Una de las variedades lignocelulósicas más prometedoras es la biomasa leguminosa, cuyas propiedades de fijación de nitrógeno y versatilidad en sus aplicaciones la hacen muy interesante como alternativa a los tradicionales cultivos energéticos de rápido crecimiento<sup>[3]</sup>. Más concretamente, en los últimos años se ha llamado la atención sobre *Leucaena leucocephala*, un árbol de rápido crecimiento con una gran capacidad de adaptación tanto a climas húmedos como secos y con tasas de reforestación y tratamientos de suelos contaminados muy favorables<sup>[4]</sup>. Esta especie específica de leguminosa será la que se explorará en este capítulo mediante un tratamiento de pirólisis rápida en planta piloto para verificar su viabilidad y las posibles aplicaciones potenciales de sus productos y residuos, todos ellos aprovechables. La viabilidad de esta materia prima está en desarrollo y se valoran mucho los estudios sobre su implementación en climas cada vez más áridos como el mediterráneo, lo que da a *L. leucocephala* una buena perspectiva de futuro en cuanto a su implementación a nivel de biorrefinería y, en este caso, biocombustibles<sup>[5]</sup>.

Se han realizado estudios comparativos de diferentes tipos de reactores en pirólisis rápida entre los que están la configuración de tornillo sin fin, discontinuo y lecho fluidizado, y se ha concluido que en lecho fluidizado se obtiene una mayor cantidad de bio-oil con propiedades muy similares al reactor de tornillo<sup>[6]</sup>. Por tanto, aunque existen numerosas tecnologías de pirólisis rápida, los reactores de lecho fluidizado ofrecen las mejores garantías generales de funcionamiento para obtener un bio-oil de alta calidad y, además, la flexibilidad de ser apto para otros procesos termoquímicos como la copirólisis con residuos domésticos o industriales y, otro más interesante, como lo es la gasificación.

La pirólisis de biomasa en un reactor de lecho fluidizado produce bio-oil de alta calidad y también genera subproductos en forma de biocarbón y gases no condensables junto con el gas inerte de fluidización que normalmente es nitrógeno. El análisis detallado de las fracciones una vez optimizado el proceso es un punto importante para comprobar la viabilidad tecnológica y económica del proceso. La cromatografía de gases/espectrometría de masas ha sido uno de los métodos más utilizados tanto para determinar los compuestos de los gases orgánicos de pirólisis como del bio-oil, este último previamente extraído con metanol, acetona u otros<sup>[7,8]</sup>. La caracterización de gases no condensables como hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano se suele realizar mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de conductividad, como es el caso de los estudios de pirólisis de *Eichhornia Crassipes* o la pirólisis catalítica de residuos agrícolas<sup>[9,10]</sup>. En cuanto al producto sólido o biocarbón, se suele caracterizar como un combustible sólido, muy similar al carbón tradicional. La identificación de parámetros como pH, conductividad térmica, poder calorífico y composición elemental, basados principalmente en C, H y O; son algunos de los puntos más estudiados. Algunas relaciones elementales (H/C y O/C) se han

popularizado en la determinación de la estabilidad y las propiedades del biocarbón en nuevas tecnologías, principalmente como enmienda del suelo<sup>[11]</sup>.

Aunque la literatura muestra una clara tendencia a la búsqueda de nuevas expresiones de optimización en la pirólisis de biomasa, aún es necesaria la experimentación con diferentes tecnologías y especies para determinar las condiciones más favorables. Por lo tanto, este capítulo tiene como objetivo optimizar la pirólisis de *L. leucocephala* en una planta piloto con reactor de lecho fluidizado, verificando las mejores pautas para obtener un buen rendimiento de bio-oil, pero también de gases, biocarbón y aumentando la calidad de cada una de las fracciones, sin sacrificar la economía del proceso y analizando el mejor pretratamiento de la materia prima. Las posibles aplicaciones de cada fracción obtenida, con su respectiva caracterización en profundidad, y la viabilidad en términos de producción de hidrógeno renovable en este proceso es otro de los objetivos de este apartado.

## **2. EXPERIMENTAL**

Las muestras de *Leucaena leucocephala* han sido obtenidas de un cultivo en La Rábida. La madera cosechada se secó, trituró a un tamaño de entre 1 y 5 cm y se almacenó en sacos. Las astillas de madera eran muy heterogéneas y, por tanto, inadecuadas para su alimentación en la planta piloto. Por esta razón, el material original de *L. leucocephala* se volvió a triturar para homogeneizar la madera en astillas de 0,7-1,5 mm. Las muestras de madera utilizadas en los experimentos se secaron a 105 °C durante 1 día y se caracterizaron tras ello. Los resultados de la caracterización se muestran en la Tabla 1 con datos bibliográficos para comparación<sup>[12,13]</sup>.

**Tabla 1.** Composición química de *L. leucocephala* de este estudio y otras composiciones de bibliografía.

	<i>Leucaena leucocephala</i>		
	Presente estudio	Feria y col. (2011) <sup>[12]</sup>	Loaiza y col. (2017) <sup>[13]</sup>
Cenizas (%)	1,7 ± 0,1	1,3	1,4
Extractivos (%)	1,4 ± 0,06	1,1	-
Glucano (%)	36,4 ± 2,4	37,2	32,2
Lignina Klason (%)	24,5 ± 1,8	22,4	21,5
Xilano (%)	16,2 ± 1,8	17,1	15,5
Arabinano (%)	0,1 ± 0,02	1,0	1,0
Galactano (%)	1,3 ± 0,3	-	-
Manano (%)	1,1 ± 0,4	-	-
Grupos acetilo (%)	1,7 ± 0,1	1,8	2,1

Para los experimentos de pirólisis se ha utilizado un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio, cuyo diagrama se muestra en la Figura 1. El reactor de pirólisis de acero inoxidable tiene una temperatura máxima de funcionamiento de 850 °C. El sistema de limpieza de gases está ubicado a la salida del reactor, el cual consta de dos ciclones conectados en serie donde se retiran los biocarbones y cenizas presentes en los gases calientes provenientes del reactor y se depositan sobre los recipientes de almacenamiento. La temperatura de salida del intercambiador de calor es controlada por una válvula accionada que regula la entrada de fluido frigorífico en el intercambiador de calor, en la mayoría de los casos agua. Los líquidos pirolíticos se recogen en un recipiente con camisa de refrigeración en la parte inferior del intercambiador de calor. Los líquidos más ligeros se retienen en un segundo condensador. Finalmente, los gases que no consiguen condensar se envían a los filtros coalescentes y a un medidor de gas húmedo antes de evacuarse del sistema por unos extractores con la máxima seguridad posible.

**Tabla 2.** Factores y niveles utilizados en el Diseño Experimental de pirólisis de *L. leucocephala* en planta piloto.

Factores	Variable	Niveles		
		-1	0	+1
Temperatura de pirólisis (°C)	x	400	500	600
Caudal de nitrógeno (L/min)	y	2·Q <sub>mf</sub>	3·Q <sub>mf</sub>	4·Q <sub>mf</sub>
Temperatura de condensación (°C)	Z	70	90	110

El diseño experimental para la optimización de los parámetros de pirólisis de *L. leucocephala* se realizó mediante el software SPSS. La metodología utilizada para seleccionar los experimentos fue el diseño Box-Behnken (BBD), una arquitectura basada en un diseño factorial con tres niveles no completos donde cada punto equidista de un punto central<sup>[14]</sup>. El número de experimentos necesarios para BBD está definido por  $N = 2 \cdot k \cdot (k-1) + C_0$ , donde N es el número de ejecuciones, k es el número de variables de interés y  $C_0$  es el número de puntos centrales deseados<sup>[15]</sup>. En la pirólisis en lecho fluidizado de *L. leucocephala* se han seleccionado las siguientes tres variables: temperatura de reacción, caudal de nitrógeno y temperatura de condensación de los líquidos pirolíticos en el primer intercambiador de calor. Todos los valores de las variables independientes se han normalizado a -1, 0 y 1, como se muestra en la Tabla 2. Para la temperatura de reacción, factor ampliamente estudiado en la bibliografía, se han elegido 400, 500 y 600 °C. El caudal de nitrógeno se varió entre 2, 3 y 4 veces el caudal mínimo de fluidización ( $Q_{mf}$ ), definido como el caudal mínimo de gas que hace que la fuerza ejercida por las partículas del lecho sea igual a la del gas ascendente<sup>[16]</sup>. La mayoría de los estudios utilizan caudales fijos de nitrógeno (por ejemplo, 4, 8 y 12 L/min) con métodos de superficie de respuesta, pero este enfoque, que tiene en cuenta la hidrodinámica del lecho, es más realista a la hora de obtener resultados adecuados. Las temperaturas de condensación en el intercambiador de calor vertical fueron de 70, 90 y 110 °C utilizando agua sanitaria a 20 °C como fluido

refrigerante. El número total de experimentos fue de 15, con 3 puntos centrales y 12 factoriales. Se estudiaron como respuestas la conversión de biomasa leguminosa en biocarbón, bio-oil y gas.

La determinación de los compuestos orgánicos volátiles en la fracción pirolítica líquida se ha realizado mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas. Las muestras se liofilizaron, secaron bajo nitrógeno y se añadieron piridina y BSTFA/TMCS, seguido de incubación durante 30 min a 60 °C. Las muestras a las que se le añadió trimetilsililo (TMS) se diluyeron con  $\text{CHCl}_3$  y se inyectaron 1  $\mu\text{l}$  en el cromatograma de gases-espectrómetro de masas. También se caracterizó fisicoquímicamente las muestras de bio-oil obtenidas. Las muestras de gas se recolectaron a la salida de la planta piloto en tubos de desorción térmica dejando una pequeña válvula abierta durante 10 s. La desorción de las muestras en tubos se ha llevado a cabo utilizando una unidad de sistema de desorción térmica equipada con una columna HP-5 MS e incluía 2 pasos: desorción del tubo y trampa de desorción.

Para evaluar el posible potencial de producción de hidrógeno por pirólisis de *L. leucocephala*, se han recogido una serie de muestras de gases no condensables. Estas muestras fueron el resultado de experimentos a tres temperaturas de reacción diferentes (400, 500 y 600 °C) en el reactor y se recolectaron de la salida de la planta piloto. Los gases se recogieron en bolsas Tedlar de 1 L hasta su completo llenado. Las muestras de las bolsas se analizaron mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de conductividad térmica.

Se midieron varias propiedades de interés sobre la fracción sólida obtenida de la pirólisis de *L. leucocephala* en forma de biocarbón a tres temperaturas de reacción (400, 500 y 600 °C). Para una mejor interpretación de los resultados, las propiedades se midieron también en la materia prima sin tratar, a excepción del valor de pH y la conductividad eléctrica.

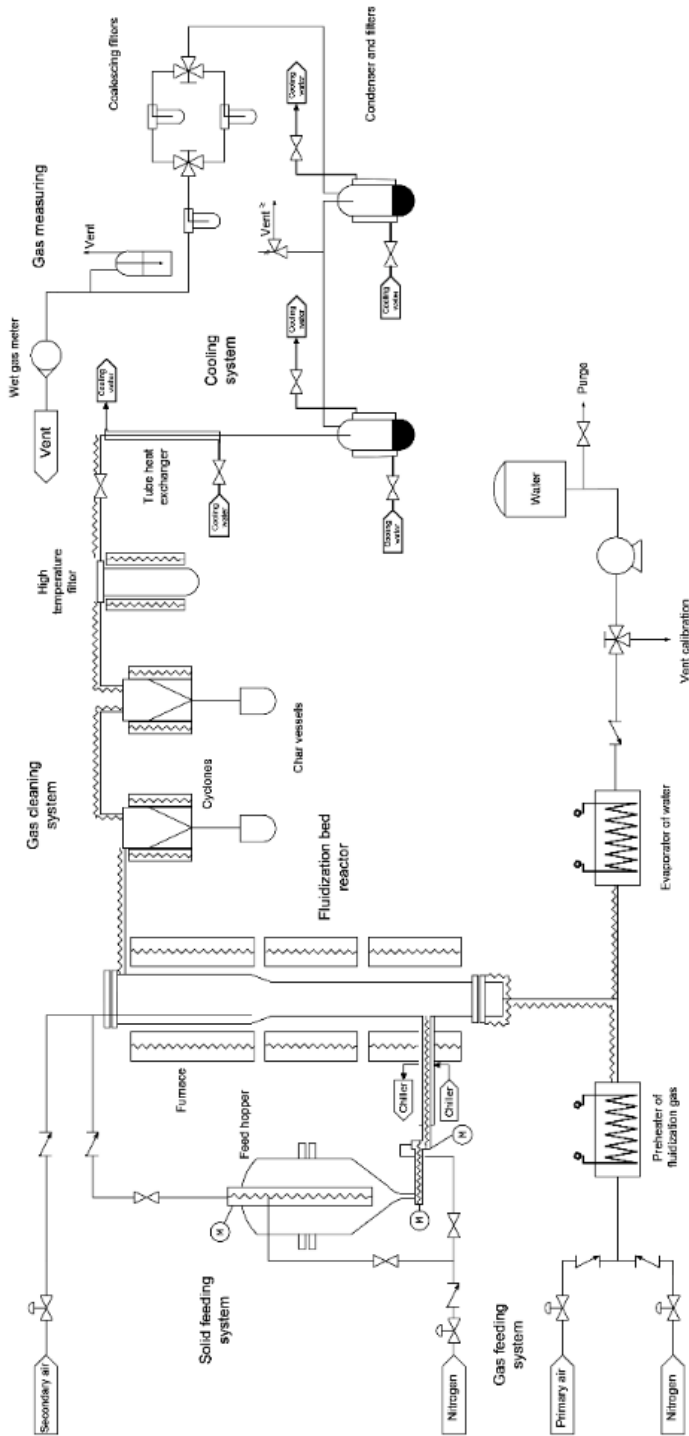


Figura 1. Diagrama de la planta piloto de pirólisis/gasificación con reactor de lecho fluidizado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. ANÁLISIS DE CONSTRUCCIÓN DE LA RESPUESTA

Para evaluar los rendimientos de la fase líquida ( $\alpha_{\text{bio-oil}}$ ), gases no condensables ( $\alpha_{\text{gas}}$ ) y, finalmente, biocarbón ( $\alpha_{\text{biocarbón}}$ ), se estudió el efecto de la temperatura de reacción en el reactor de pirólisis ( $x$ ), el flujo de nitrógeno como gas de fluidización ( $y$ ) y la temperatura de condensación en el intercambiador de calor de doble tubo ( $z$ ). Las diferentes variables se han interrelacionado para obtener un modelo de cada respuesta que mejor se ajustaba a los resultados experimentales obtenidos.

El rendimiento del biocarbón ( $\alpha_{\text{biocarbón}}$ ) se evaluó mediante un modelo cuadrático para verificar cómo intervienen los diferentes parámetros en esta respuesta con significación al nivel  $p < 0,05$ . Esta respuesta no está influenciada por la mayoría de las variables, sino que solo depende de las condiciones previas al sistema de separación de sólidos de la planta, por lo que el modelo debe ajustarse a las variables de interés reduciéndolas. Una vez reducido el modelo, resultó significativo con un valor de  $p < 0,0001$  y la expresión para la evolución del biocarbón se puede observar en la Ecuación 1. Como se puede observar destaca mucho la variable temperatura de pirólisis ( $x$ ) en el reactor, muy por encima del caudal de nitrógeno ( $y$ ) utilizado como gas de fluidización e inerte. El valor de  $R^2$  para el modelo ajustado fue 0,973, mientras que el  $R^2$  para el valor predicho fue 0,963 con una desviación estándar de 4,402. Estos parámetros sugieren que el modelo se adapta muy bien y explica con precisión la respuesta ( $\alpha_{\text{biocarbón}}$ ).

$$\begin{aligned} \text{Conversión a biocarbón (\%)} = & 11,7515 - \\ & 18,9100 x + 2,9675 y + 33,7123 x^2 + \\ & + 4,6673 y^2 + 1,9450 x \cdot y \end{aligned} \quad \text{Ecuación (1)}$$

En cuanto a la conversión a bio-oil ( $\alpha_{\text{bio-oil}}$ ), el parámetro más importante y deseado en los procesos de pirólisis de biomasa, se ajustó un modelo cuadrático para observar la influencia a un nivel de significación de 0,05. En este caso se decidió ajustar también el modelo y reducirlo lo más posible sin afectar la respuesta, aunque todas las variables estudiadas son significativas, existen algunas correlaciones entre variables que tienen poco efecto en la respuesta. El modelo reducido se muestra en la Ecuación 2 y refleja una significancia muy alta con un valor de  $p < 0,0001$ . La temperatura de pirólisis ( $x$ ) es también, en este caso, la variable de mayor influencia, incidiendo en un nivel similar, lejos del primero, el caudal de nitrógeno ( $y$ ) y la temperatura de condensación ( $z$ ). Este modelo, con mayor número de condiciones variables, se ajusta a un nivel muy alto con un  $R^2$  de 0,981 y para los valores ajustados con un  $R^2$  de 0,966 con una desviación estándar de 2,582. Por lo tanto, se trata de un modelo de ajuste bastante preciso a la respuesta de conversión a bio-oil ( $\alpha_{\text{bio-oil}}$ ).

$$\begin{aligned} \text{Conversión a bio - oil (\%)} = & 50,5200 - \\ & -2,6913 x + 3,7813 z - 25,5875 x^2 - \\ & - 6,5200 y^2 - 1,0832 z^2 + 1,7350 x z \end{aligned} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Finalmente, se evaluó el rendimiento de los gases no condensables ( $\alpha_{\text{gas}}$ ) utilizando un modelo cuadrático con un nivel de significación de al menos 0,05. Esta respuesta, también involucró a todas las variables, pero no en la misma medida que la respuesta a los líquidos pirolíticos, por lo que el modelo se redujo a una expresión menos extensa. El modelo reducido para la conversión a gases ( $\alpha_{\text{gas}}$ ) se muestra en la Ecuación 3 y tiene un valor de  $p < 0,0001$ . Como se puede observar, la temperatura de pirólisis ( $x$ ) sigue siendo la variable más predictiva, seguida del flujo de nitrógeno ( $y$ ) y, en último lugar, la temperatura de condensación ( $z$ ). El valor de  $R^2$  para el modelo reducido fue de 0,982 con un  $R^2$  para valores ajustados de 0,964 y una desviación estándar de 3,122. Por lo tanto,

el modelo también fue de calidad a la hora de predecir el rendimiento de gases no condensables ( $\alpha_{\text{gas}}$ ).

$$\begin{aligned} \text{Conversión a gas (\%)} = & 40,7100 + 19,4962 x - \\ & -6,5950 y + 2,0988 z - 8,4975 x^2 + 1,4800 y^2 + \\ & +2,7975 z^2 - 2,3125 x \cdot y \end{aligned} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Para mostrar algunos de los experimentos más representativos, se construyó la Tabla 3 con los cinco resultados más significativos de los 15 experimentos. Se han seleccionado dos puntos extremos en la temperatura de pirólisis ( $x$ ), la variable más influyente, y 3 experimentos a 500 °C para observar la influencia de las otras variables. Además, los valores de las respuestas predichas por el modelo se muestran en la Tabla 3 junto a los valores experimentales para observar su adaptación. Como puede verse, a 400 °C se produce mucho sólido (61,35% en peso) porque la temperatura simplemente no es lo suficientemente alta para reaccionar bien con la biomasa en estas condiciones, y a 600 °C se produce una gran cantidad de gas (55,24% en peso), debido a que la energía es excesiva y destruye la estructura de los compuestos líquidos formados en gas en lugar de permanecer como compuestos que pueden condensarse principalmente a través de reacciones secundarias. Alrededor de 500 °C se encuentra la zona óptima donde se muestran buenas conversiones a bio-oil (50,25% en peso). Si el proceso trabaja con más gas de fluidización como se puede observar se produce más biomasa sin reaccionar, un 17,27% en peso a biocarbón, y, por otro lado, si el caudal de fluidización es bajo, el tiempo de permanencia en el reactor aumenta considerablemente generando más gas (54,55% en peso). La influencia de la temperatura de condensación también se puede observar en estos tres ejemplos de la Tabla 3 referidos al punto central de la temperatura de pirólisis. Se produce más bio-oil a una temperatura más baja en el condensador de doble tubo. Por lo tanto, aunque el rendimiento óptimo de bio-oil no se puede ver sólo con estos

datos, se puede intuir que estará cerca de los 500 °C, con unas 3 o 4 veces el caudal mínimo de fluidización y claramente a una temperatura de condensación más baja se genera más bio-oil, sin tener en cuenta la calidad de este, ya que, con casi total seguridad, tendrá un mayor contenido de humedad.

**Tabla 3.** Resumen representativo de los valores experimentales y predichos de pirólisis de *L. leucocephala* en planta piloto con reactor de lecho fluidizado.

$x^a$	$y^b$	$z^c$	Valores experimentales (% en peso)			Valores predichos (% en peso)		
			Conv. biocarbón	Conv. bio-oil	Conv. gas	Conv. biocarbón	Conv. bio-oil	Conv. gas
400	3· $Q_{mf}$	70	61,35	27,18	11,47	64,37	32,05	13,42
500	2· $Q_{mf}$	110	12,95	32,50	54,55	13,45	35,51	53,68
500	3· $Q_{mf}$	90	9,71	50,25	40,04	11,75	50,52	40,71
500	4· $Q_{mf}$	70	17,27	48,50	34,23	19,38	50,32	36,29
600	3· $Q_{mf}$	110	24,89	19,87	55,24	26,55	19,11	56,61

<sup>a</sup>Temperatura de pirólisis (°C),

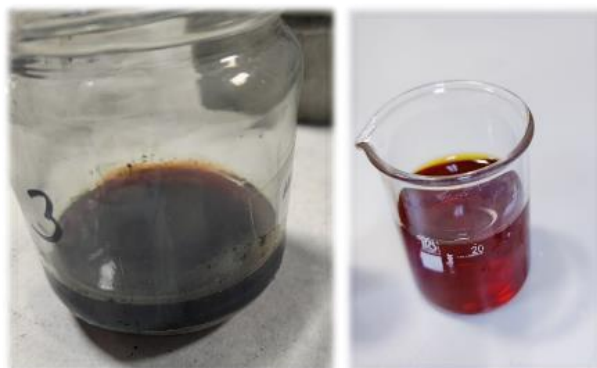
<sup>b</sup>Caudal de nitrógeno (L/min)

<sup>c</sup>Temperatura de condensación (°C)

### 3.1.1. Optimización de productos de pirólisis

El parámetro más valioso en el proceso de pirólisis de biomasa es la conversión a líquidos, por lo tanto, es el producto prioritario y más estimado en la optimización del estudio ( $\alpha_{\text{bio-oil}}$ ). La máxima producción de bio-oil en este sistema reactor de lecho fluidizado se da alrededor de los 500 °C ( $x$ ), 3,3 veces el caudal mínimo de fluidización ( $y$ ), el cual, en este caso, a 500 °C corresponde con 26,4 L/min de nitrógeno puro, y una temperatura de condensación de 70 °C ( $z$ ). La humedad del bio-oil obtenido estaba entre 20 y 30% en peso en todos los experimentos a altas temperaturas de condensación (90-110 °C), aumentando ligeramente a 30-35% en peso para experiencias a 70 °C. Al ser dos

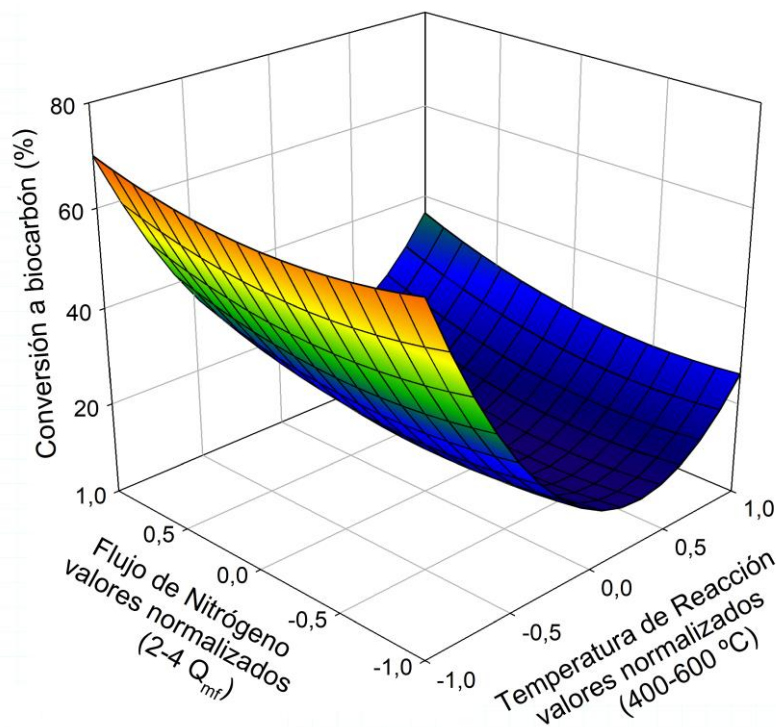
condensadores, fue posible obtener buenas condiciones de bio-oil con un menor contenido de agua distribuido entre 82-89% en el primer condensador y 11-18% en el segundo condensador (Figura 2). En el análisis de los productos de pirólisis rápida de *L. leucocephala*, los productos se recogieron realizando experiencias a 500 °C, 3 veces el caudal mínimo de fluidización (24 L/min), y 80 °C de temperatura de condensación, obteniendo una alta conversión a bio-oil (más del 50%) y una calidad del líquido aceptable.



**Figura 2.** Bio-oil recogido en el primer y segundo condensador de la planta piloto.

La conversión a biocarbón puede observarse en la superficie de respuesta mostrada en la Figura 3. En el caso del biocarbón, la influencia de las únicas dos variables en esta respuesta, son la temperatura de reacción de pirólisis y el flujo de nitrógeno, ya que la temperatura de condensación no afecta a su formación. Como se puede observar, existen dos rangos de alta conversión a sólido: primero, se produce una gran cantidad de biocarbón a 400 °C, con picos de hasta el 70% de conversión, y, otro a 600 °C, produciendo menos biocarbón pero de mayor calidad (alrededor del 35% de rendimiento de biocarbón). A bajas temperaturas (400 °C), el sistema de reacción simplemente no tiene suficiente energía para degradar la biomasa alimentada y produce una gran cantidad de material sin reaccionar que

no debería llamarse biocarbón, más bien biomasa torrefactada. Sin embargo, a altas temperaturas (600°C), esta fracción sólida es el resultado de la destrucción de las complejas estructuras de lignina de la biomasa y es, por tanto, de mejor calidad como consecuencia de la completa degradación de la madera. A temperaturas moderadas (500 °C), hay una buena conversión a bio-oil y gas, con buen aporte de calor, pero sin ser demasiado para formar mucho gas y biocarbón, siendo esta la conversión mínima a sólido (alrededor del 10% en peso). A medida que aumentaba el caudal de nitrógeno, se observó una curva con tendencia a aumentar en la formación de biocarbón. Cuanto más corto es el tiempo de residencia del gas en el reactor de pirólisis, más material sin reaccionar se forma en el sistema.

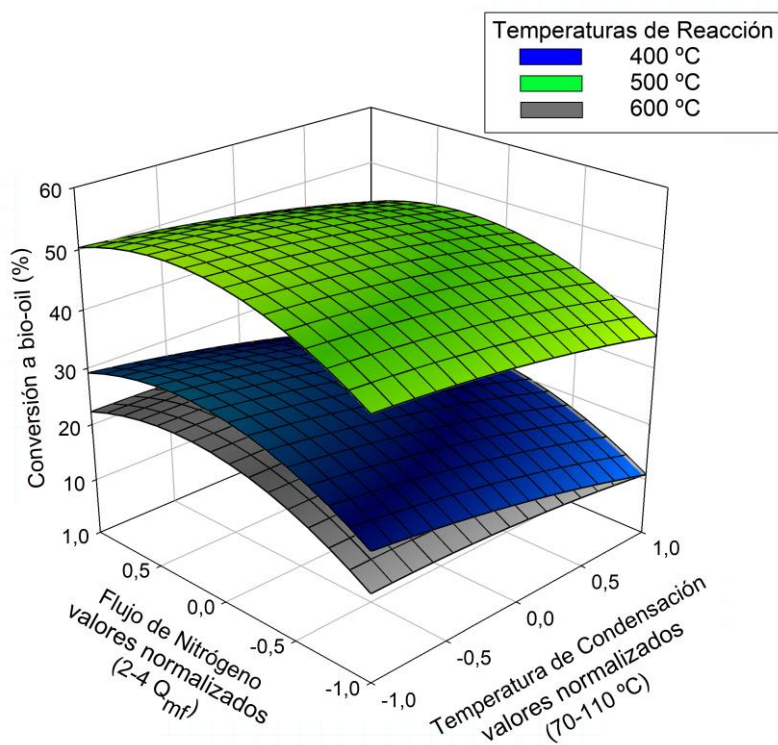


**Figura 3.** Gráfico de superficie de respuesta de la conversión a biocarbón de *L. leucocephala* según la temperatura de reacción y el caudal de nitrógeno.

Aunque este efecto es similar al de la temperatura, ocurre en mucha menor medida, con una mayor conversión a material sin reaccionar, a una mayor tasa de gas de fluidización, ya que el tiempo de residencia de la biomasa es más corto. Por lo tanto, se obtendrá más sólido a baja temperatura y alto caudal de nitrógeno, si se desea una gran cantidad de material sin reaccionar útil como combustible sólido, o, en caso contrario, a alta temperatura y alto caudal de nitrógeno, si se desea un biocarbón de alta calidad con características más específicas en aplicaciones con un área de superficie efectiva mayor.

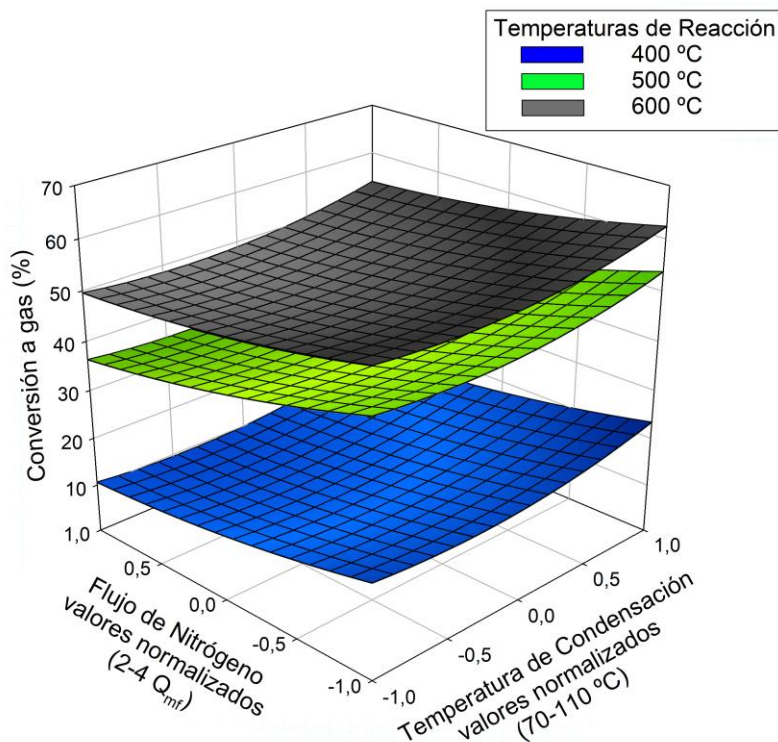
Las tendencias en la conversión de bio-oil se pueden observar en la Figura 4, en la que se representan las variables flujo de nitrógeno ( $y$ ) y temperatura de condensación ( $z$ ) a diferentes temperaturas de reacción ( $x$ ). Las superficies de respuesta, en este caso, son tres planos ligeramente cóncavos, uno de los cuales es claramente superior para la producción de bio-oil a 500 °C. Los otros dos planos son mucho más bajos, aunque a 400 °C se obtiene más bio-oil que a 600 °C donde la tendencia es a formar gases no condensables. La influencia de la temperatura de condensación se puede ver en su eje como una pequeña curva donde las mejores conversiones a bio-oil se obtienen en los valores bajos. Se produce una cantidad significativamente mayor de bio-oil a temperaturas de condensación más bajas, pero a costa de un mayor contenido de humedad. Cuando se trabaja con una temperatura de condensación superior a 80-85 °C se obtiene bio-oil de buena calidad con menos del 30% de humedad. Es evidente la tendencia a producir más gas a mayor temperatura de condensación, siendo este efecto mucho más pronunciado a 400 °C de temperatura de pirólisis donde los compuestos orgánicos obtenidos son bastante pesados y complejos. Este hecho hace que incluso las conversiones a bio-oil a una temperatura de condensación de 110 °C sean muy similares en número a las de 400 y 600 °C, aunque la composición y formación de este líquido son diametralmente diferentes. Mirando el caudal de

nitrógeno, se observa una curva con tendencia ascendente, obteniendo más bio-oil a mayor caudal ya que el tiempo de residencia de los gases es menor y se evitan reacciones secundarias que producirían más gas, siendo esta tendencia contrastada en la literatura<sup>[17]</sup>. Aunque existe una tendencia a que se forme más bio-oil a caudales de fluidización más altos, este efecto compite con el bajo tiempo de residencia de la biomasa en el reactor que hace que se forme menos gas pirolítico, lo que significa que el óptimo no es 4 veces sino bastante menos (3,3 veces el caudal mínimo). Esta competencia entre reacciones y tiempos de residencia ha sido analizada y demostrada en la bibliografía, con modelos de los efectos de estas condiciones en reactores de burbujeo<sup>[18]</sup>.



**Figura 4.** Gráfico de superficie de respuesta de la conversión a bio-oil de *Leucaena leucocephala*.

Finalmente, el gráfico de producción de gases no condensables muestra una clara tendencia a que se forme más gas a temperaturas más altas como era de esperar, esto se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** Gráfico de superficie de respuesta de la conversión a gas de *Leucaena leucocephala*.

La máxima conversión a gas no condensable se sitúa, por tanto, en la temperatura de pico (600 °C), un tiempo de residencia del gas lo más largo posible para mejorar las reacciones secundarias ( $2 \cdot Q_{mf}$ ) y una temperatura de condensación más alta (110 °C) para evitar en lo posible la condensación. En este caso, la mayor cantidad de fracción gaseosa se registró con un valor de alrededor del 55% en peso, compitiendo con el bio-oil, que aún logra condensarse, y la

formación de más y más biocarbón a partir de la lignina y otros compuestos de carbono a medida que aumenta la temperatura de reacción. Estas dos tendencias se observan claramente en las tres superficies de respuesta para la conversión a gas de las gráficas en la Figura 5. Diversos estudios ya han detallado estos efectos donde el gas aumenta a medida que la temperatura va creciendo<sup>[19]</sup> y cómo el flujo de fluidización reduce el tiempo de residencia de los gases pirolíticos y, por tanto, reduce la conversión a gas no condensable en favor de los líquidos<sup>[20]</sup>.

### *3.2. ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE L. LEUCOCEPHALA EN PLANTA PILOTO*

Cuando se trabaja en condiciones de ausencia de oxígeno en la planta piloto, solo utilizando nitrógeno como gas de fluidización del lecho en el reactor, se obtienen tres fracciones: un sólido, en forma de biocarbón recogido en los depósitos de los ciclones; un líquido, como bio-oil que condensa en los depósitos adyacentes a los condensadores; y un gas, que no consigue condensar en el sistema y se evacúa del sistema previa medición. El análisis tanto físico como químico de cada una de estas fracciones es clave a la hora de evaluar sus posibles aplicaciones y el modo en el que podemos mejorar la calidad y propiedades de estos compuestos para potenciar su entrada en los mercados y hacer que su producción industrial entre en una fase más avanzada.

#### *3.2.1. Fracción gaseosa*

Los gases no condensables formados tienden a aumentar cuando la temperatura en el reactor va creciendo y están formados principalmente por compuestos orgánicos volátiles de bajo peso molecular como dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono y una amplia gama de otros productos de cadena corta, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. En este apartado no solo se analizó la composición de compuestos orgánicos en el gas sino también una pequeña evaluación del potencial en cuanto a producción de gas de síntesis (H<sub>2</sub>+CO) de esta fracción.

☐ *Compuestos orgánicos volátiles en el gas no condensable*

Los principales compuestos orgánicos volátiles detectados en los gases a la salida de la planta piloto se enumeran en la Tabla 4. La tabla solo muestra los 40 compuestos que se detectaron en las proporciones más altas, ya que la cantidad de productos en este proceso fue muy grande debido a la compleja degradación de las estructuras lignocelulósicas. Esta corriente de gas suele recircularse al reactor de pirólisis como gas de fluidización en los reactores de pirólisis comerciales, aunque en algunos casos se utiliza como combustible para mejorar la eficiencia energética de la planta.

**Tabla 4.** *Compuestos orgánicos detectados en el gas no condensable obtenido de la pirólisis de L. leucocephala por cromatografía de gases/espectrometría de masas.*

<b>Compuestos</b>	<b>GAS PIROLÍTICO (500 °C)</b>			
	<i>Fórmula molecular</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Tr (min)</i>	<i>Área (%)</i>
<i>Nona-2,6-dienal</i>	$C_9H_{14}O$	138,21	4,020	0,89
<b>Aldehídos</b>				0,89
<i>2-aminoetanimidato de etilo</i>	$C_4H_{10}N_2O$	102,14	4,140	1,92
<i>Piridina</i>	$C_5H_5N$	79,10	5,400	1,52
<b>Compuestos nitrogenados</b>				3,44
<i>2,3-dihidro-1,4-dioxina</i>	$C_4H_6O_2$	86,09	4,675	1,31
<b>Dioxinas</b>				1,31
<i>Furan-2-metanal (furfural)</i>	$C_5H_4O_2$	96,08	7,180	0,91
<i>2,5-dimetilfurano</i>	$C_6H_8O$	96,13	7,955	2,52
<b>Furanos</b>				3,42

<b>Compuestos</b>	<b>GAS PIROLÍTICO (500 °C)</b>			
	<i>Fórmula molecular</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Tr (min)</i>	<i>Área (%)</i>
<i>(E)-pent-3-en-2-ona</i>	$C_5H_8O$	84,12	5,240	1,94
<i>4-hidroxi-3-metilbutan-2-ona</i>	$C_5H_{10}O_2$	102,13	6,335	3,26
<i>Ciclopentanona</i>	$C_5H_8O$	84,12	6,495	1,38
<i>2-metilciclopent-2-en-1-ona</i>	$C_6H_8O$	96,13	10,425	1,11
<i>3-metilciclopent-2-en-1-ona</i>	$C_6H_8O$	96,13	12,370	0,89
<i>2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona</i>	$C_6H_8O_2$	112,13	14,345	2,07
<b>Cetonas</b>				10,66
<i>1-propoxibutano</i>	$C_7H_{16}O$	116,20	5,840	2,12
<i>Acetato de 2-oxopropilo</i>	$C_5H_8O_3$	116,11	9,060	1,77
<i>1-propoxiheptano</i>	$C_{10}H_{22}O$	158,22	25,825	1,12
<b>Éteres</b>				5,01
<i>Etilbenceno</i>	$C_8H_{10}$	106,16	8,945	1,33
<i>1,4-xileno (p-xileno)</i>	$C_8H_{10}$	106,16	9,210	1,72
<i>Fenol (oxibenceno)</i>	$C_6H_6O$	94,11	12,840	1,96
<i>2-metilfenol (o-cresol)</i>	$C_7H_8O$	108,14	15,000	1,08
<i>3-metilfenol (m-cresol)</i>	$C_7H_8O$	108,14	15,580	2,17
<i>2,4-dimetilfenol (m-xilenol)</i>	$C_8H_{10}O$	122,16	17,350	0,95
<i>1,2-bencenodiol (catecol)</i>	$C_6H_6O_2$	110,11	18,510	1,41
<i>4-metilbenceno-1,2-diol (p-metilcatecol)</i>	$C_7H_8O_2$	124,14	19,820	1,46
<i>1,3-bencenodiol (resorcinol)</i>	$C_6H_6O_2$	110,11	20,140	1,15
<i>4-prop-2-enilfenol</i>	$C_9H_{10}O$	134,17	20,245	1,09
<i>4-(hidroximetil)fenol (p-metilolfenol)</i>	$C_7H_8O_2$	124,14	20,430	2,64
<i>2,5-dimetilbenceno-1,4-diol</i>	$C_8H_{10}O_2$	138,16	21,610	0,91
<i>2,3-dimetilbenceno-1,4-diol</i>	$C_8H_{10}O_2$	138,16	22,170	1,78
<b>Compuestos aromáticos</b>				18,57

<b>Compuestos</b>	<b>GAS PIROLÍTICO (500 °C)</b>			
	<i>Fórmula molecular</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Tr (min)</i>	<i>Área (%)</i>
<i>2-metoxifenol (guaiacol)</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>124,14</i>	<i>15,995</i>	<i>1,37</i>
<i>2-metoxi-4-metilfenol (creosol)</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>138,16</i>	<i>18,435</i>	<i>0,78</i>
<i>(3-hidroxifenil) acetato</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>152,15</i>	<i>19,285</i>	<i>1,22</i>
<i>1-(4-hidroxi-2-metilfenil)etanona</i>	<i>C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>150,17</i>	<i>20,940</i>	<i>0,84</i>
<i>2-methoxy-4-prop-2-enylphenol</i>	<i>C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>164,20</i>	<i>21,740</i>	<i>0,85</i>
<i>4-hidroxi-2-metoxibenzaldehído</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>152,15</i>	<i>22,605</i>	<i>0,81</i>
<i>2-hidroxi-5-metilbenceno-1,3-dicarbaldehído</i>	<i>C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>164,16</i>	<i>23,155</i>	<i>1,60</i>
<i>1,4-dimetoxi-2-metilbenceno</i>	<i>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>152,19</i>	<i>23,240</i>	<i>1,26</i>
<i>Ácido 2,3-dimetilbenzoico</i>	<i>C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>150,17</i>	<i>25,245</i>	<i>1,74</i>
<b>Compuestos derivados de lignina</b>				<b>11,56</b>
<i>Acetato de 2-metilhexan-3-ilo</i>	<i>C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>158,24</i>	<i>25,090</i>	<i>2,32</i>
<i>Butan-2-il(E)-but-2-enoato</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>142,20</i>	<i>28,645</i>	<i>0,54</i>
<b>Ácidos carboxílicos</b>				<b>2,86</b>
<i>D-alosa</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub></i>	<i>180,16</i>	<i>24,900</i>	<i>1,34</i>
<b>Anhidro azúcares</b>				<b>1,34</b>

Los compuestos detectados son principalmente moléculas derivadas de la degradación de hemicelulosa y celulosa en las primeras etapas del cromatograma, y compuestos fenólicos derivados de la degradación de la lignina en las etapas finales. Se detectaron algunos compuestos nitrogenados como el 2-aminoetanimidato de etilo (1,92%) o la piridina (1,52%), junto con aldehídos como el nona-2,6-dienal (0,89%) y otros compuestos complejos como el 2,3-dihidro-1,4-dioxina (1,31%). Los furanos, propios de la degradación de la hemicelulosa y la celulosa, se detectaron, en este caso, como furfural (0,91%) y 2,5-dimetilfurano (2,52%). Sin embargo, los compuestos más abundantes fueron las cetonas, los compuestos aromáticos simples y los fenoles. Alrededor del 12% eran cetonas simples como 4-hidroxi-3-metilbutan-2-ona (3,26 %) o cetonas

cíclicas, destacando 2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona (2,07%). Se observaron grandes cantidades de xileno (1,72%) y etilbenceno (1,33%). Están surgiendo esfuerzos académicos para producir xilenos renovables a partir de pirólisis de biomasa mejorada, por lo que este es un producto interesante<sup>[21]</sup>. No solo se detectaron grandes cantidades de metoxifenoles típicos de la degradación de la lignina, sino también una gran cantidad de polioles de benceno, que son compuestos más simples de degradación de la lignina que no se condensan tan fácilmente en el bio-oil. Estos compuestos aromáticos representan el 18,57% (por ejemplo, benceno-1,3-diol, 1,15%) mientras que los guaiacoles y siringoles más complejos representan el 11,56% (por ejemplo, 1,4-dimetoxi-2-metilbenceno, 1,26%). En esta medición el anhidro azúcar detectado en mayor extensión fue la D-Alosa con un 1,34%, compuesto que se ha observado en otros análisis de *L. leucocephala* en procesos termoquímicos.

#### □ Gases permanentes en el gas pirolítico

Mediante cromatografía de gases acoplada al detector de conductividad térmica fue posible medir la concentración de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en el gas obtenido. A partir de estas concentraciones se calculó la conversión de cada gas a diferentes temperaturas para evaluar su posible potencial, los resultados se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Conversiones a  $H_2$ ,  $CO$  y  $CO_2$  en la pirólisis de *L. leucocephala* estudiadas a tres temperaturas de reacción.

Temperatura	Conversión (% en peso)		
	$H_2$	$CO$	$CO_2$
400 °C	0	1,05	4,74
500 °C	0,71	4,32	10,93
600 °C	1,54	7,89	11,75

A 400 °C, se observa como la conversión a hidrógeno es cercana a cero, lo que indica que en esta etapa de la pirólisis la energía no es suficiente para romper los enlaces C–H más simples. Aunque en poca cantidad, sí se ha detectado monóxido de carbono (1,05% de conversión en peso) y una buena conversión a dióxido de carbono (4,74% en peso) como resultado de la degradación de moléculas simples de hemicelulosa y celulosa. Cuando se alcanzó el punto óptimo de producción de bio-oil a 500 °C, se observaron algunos cambios. El hidrógeno comenzó a detectarse con una conversión muy baja (0,71 % en peso) y el monóxido de carbono también aumentó significativamente (4,32 % en peso). En este caso, aunque el objetivo era obtener líquidos, el sistema también obtuvo una gran cantidad de gas no condensable, por lo que se incrementaron compuestos como el dióxido de carbono (10,93% en peso). La energía ya era suficiente para romper enlaces C–C y C–H difíciles, por lo que hubo una primera fase de detección muy ligera de hidrógeno y monóxido de carbono. Analizando los datos obtenidos a 600 °C, punto en el que se obtiene la mayor obtención de gas, hay una conversión a hidrógeno del 1,54% en peso. El monóxido de carbono también ha aumentado su conversión (7,89% en peso), mientras que el dióxido de carbono apenas ha cambiado (11,75% en peso)<sup>[22]</sup>. Esto indica que la termodinámica del sistema está empezando a cambiar hacia un equilibrio donde el monóxido de carbono predomina sobre el dióxido de carbono al aumentar la temperatura. Esta distribución de los gases permanentes obtenidos de la pirólisis de biomasa ya se ha observado en estudios recientes de producción de gas de síntesis<sup>[23]</sup>. Sin embargo, aunque este cambio aumenta la cantidad de hidrógeno formado, todavía no es suficiente para considerar la producción de gas de síntesis industrial (CO + H<sub>2</sub>), debido al bajo contenido de hidrógeno y la dificultad de separar el nitrógeno, al menos no operando por debajo de 600 °C.

### 3.2.2. Fracción líquida

#### □ Análisis fisicoquímico de la fracción líquida

El bio-oil obtenido por pirólisis rápida de *L. leucocephala* se valora de una manera realista en el mercado por comparación con las Especificaciones estándar para biocombustibles líquidos de pirólisis ASTM D7544-12. Estos valores estándar y algunos datos bibliográficos sobre la pirólisis de biomasa en un reactor de lecho fluidizado se muestran en la Tabla 6. Además, se muestran algunos parámetros del sistema de pirólisis rápida del reactor de lecho fluidizado de cada estudio.

El tamaño de partícula de la biomasa se mantuvo entre 0,2 y 1 mm en todos los casos. Estos rangos son los óptimos ya que un tamaño más pequeño del material no implica un mejor rendimiento de bio-oil, porque el número de Reynolds de las partículas disminuye, reduciendo demasiado el tiempo de residencia y provocando una mayor conversión a biocarbón<sup>[18]</sup>. Tanto la temperatura de pirólisis como los requerimientos de condensación y alimentación fueron diferentes en cada sistema con sus peculiaridades, por lo tanto, los resultados son solo indicativos.

El poder calorífico obtenido de la calorimetría del bio-oil fue muy similar al reportado por Jutaporn Chanathaworn para *L. leucocephala* (18,87 y 19,60 MJ/kg, respectivamente), y al tratarse de la misma especie, esto brinda una buena garantía de procesamiento y se concluye que el uso de catalizador TiO<sub>2</sub> no mejora en exceso el calor de combustión del bio-oil<sup>[28]</sup>. Otros valores dependen más de la materia prima y las condiciones de operación. Mientras que se han observado valores más bajos para otras especies de madera, como el serrín de pino (14,9 MJ/kg) o la cáscara de arroz (16,3 MJ/kg), el valor del bio-oil de algas, *Saccharina Japonica* en este caso, fue significativamente mayor (24,8 MJ/kg)<sup>[25-27]</sup>.

Características	Normas ASTM		Bio-oil	Cultivos	Cáscara	Saccharina	Serrín	Serrín de
	Grado G	Grado D	L. leucocephala	energéticos, L. leucocephala	de arroz	japonica	de pino	muebles
Tamaño de partícula, mm	-	-	0,7-1,5	<1	0,3-0,9	0,3-0,5	0,2-0,6	0,7
Humedad de la biomasa, % en peso	-	-	3,8	4,5	3,1	6,9	<4	<1
Temperatura de pirólisis, °C	-	-	500	500 (SiO <sub>2</sub> )	500	350	500	450
Tiempo de residencia de los sólidos, s	-	-	3,5	-	-	-	-	-
Sistema de condensación, °C	-	-	3 pasos: 90-20-20	-	3 pasos: 300-80-20	-20	20-20- 20-20	-25
Caudal de nitrógeno, L/min	-	-	24	-	330	18	60	5
Caudal de alimentación, kg/h	-	-	1	-	5	0,1	3	0,15
Poder calorífico bruto, MJ/kg	>15	>15	18,87	19,60	16,30	24,8	14,9	-
Contenido de agua, % en peso	<30	<30,0	27,35	8,1	-	-	33,21	45,2
Contenido de sólidos, % en peso	<2,5	<0,25	-	0,24	-	-	-	-
Viscosidad, mm <sup>2</sup> /s (40 °C)	<125	<125	13,56	11,42	5,57	-	9,1	-
Densidad a 20 °C, kg/L	1,1-1,3	1,1-1,3	1,22	1,2	1,06	-	-	-
Contenido de azufre, % en peso	<0,05	<0,05	0,04	0,015	-	-	-	-
Contenido de cenizas, % en peso	<0,25	<0,15	0,12	0,98	-	-	-	-
pH	-	-	2,67	4,2	2,58	4,68	2,66	-
Temperatura de ignición, °C	>45	>45	-	-	88	-	-	-
Temperatura de fluidez, °C	<9	<9	-	-	94	-	-	-

**Tabla 6.** Propiedades físicas y químicas del bio-oil de L. leucocephala obtenido mediante pirólisis en lecho fluidizado y otros ejemplos de bibliografía.

En cuanto al contenido de humedad del bio-oil, en nuestro estudio fue del 27,35% en peso, un valor bastante alto, aunque sigue siendo válido incluso para un biocombustible de grado D. En este caso, la mejora del proceso utilizando un catalizador de  $\text{TiO}_2$  resultó en una gran mejora en el contenido de agua del bio-oil (8,1% en peso), pero esto no suele ocurrir en procesos de pirólisis de otras maderas como la madera para muebles o el serrín de pino, donde la humedad suele ser muy superior (>30%)<sup>[19,27,28]</sup>. Todas las demás propiedades físicas son favorables para el bio-oil de *L. leucocephala*, como una densidad correcta entre 1,1 y 1,3 kg/L (1,22 kg/L), viscosidad reducida (13,56 mm<sup>2</sup>/s), bajo contenido de cenizas y azufre (0,12% en peso y 0,04% en peso, respectivamente) y un pH no excesivamente bajo (2,67). Los valores del bio-oil de *L. leucocephala* obtenidos a partir del estudio bibliográfico de *L. leucocephala* pirolizada con catalizador son mucho más altos en aspectos como humedad y presentan un pH moderado (4,2), esto se debe a que el catalizador de  $\text{TiO}_2$  mejoró la eficiencia del proceso. Por tanto, aunque el bio-oil obtenido cumple los criterios de calidad para su uso como biocarburante Grado D en algunos parámetros, la reducción de la cantidad de humedad es una prioridad en futuros estudios para mejorar la estabilidad del líquido.

#### □ *Análisis del bio-oil por cromatografía de gases-espectrometría de masas*

El bio-oil obtenido en condiciones óptimas para su máxima conversión se analizó por cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas mostrando los compuestos detectados en la Tabla 7. Al igual que en el caso del gas no condensable, el número de compuestos detectados fue muy alto y fue necesario seleccionar los 40 compuestos orgánicos más abundantes, que representan alrededor del 70% de la concentración total.

**Tabla 7.** Compuestos orgánicos detectados en el bio-oil obtenido mediante pirólisis de *L. leucocephala* por cromatografía de gases/espectrometría de masas.

<b>Compuestos</b>	<b>BIO-OIL (500 °C)</b>			
	<i>Fórmula molecular</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Tr (min)</i>	<i>Área (%)</i>
<i>Butanodial</i>	$C_4H_6O_2$	86,09	10,860	3,32
<i>Butanal (butilaldehído)</i>	$C_5H_8O$	72,11	14,437	1,47
<b>Aldehídos</b>				4,79
<i>4-metilpiridina</i>	$C_6H_7N$	93,13	12,565	0,84
<i>Ácido 2-[(2-amino-4-metilpentanoil)amino]acético</i>	$C_8H_{16}N_2O_3$	188,22	14,935	1,05
<b>Compuestos nitrogenados</b>				1,89
<i>1,4-dioxan-2-ol</i>	$C_4H_8O_3$	104,10	11,037	2,57
<i>(3,4,4-trimetildioxetan-3-il)metanol</i>	$C_6H_{12}O_3$	132,16	15,148	2,16
<b>Dioxinas</b>				4,73
<i>2H-furano-5-ona</i>	$C_4H_4O_2$	84,07	16,890	3,03
<i>3-metil-2H-furan-5-ona</i>	$C_5H_6O_2$	98,10	21,319	1,19
<i>Ácido 3-metilfurano-2-carboxílico</i>	$C_6H_6O_3$	126,11	27,600	0,68
<b>Furanos</b>				4,90
<i>Ácido (E)-but-2-enoico</i>	$C_4H_6O_2$	86,09	17,539	0,97
<i>Ácido 4-etoxibutanoico</i>	$C_6H_{12}O_3$	132,16	27,315	1,13
<b>Ácidos carboxílicos</b>				2,10
<i>But-1-en-2-ol</i>	$C_4H_8O$	72,11	11,858	1,58
<i>3-hidroxiбутan-2-ona</i>	$C_4H_8O_2$	88,11	22,297	0,83
<b>Cetonas</b>				2,41

<b>Compuestos</b>	<b>BIO-OIL (500 °C)</b>			
	<i>Fórmula molecular</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Tr (min)</i>	<i>Área (%)</i>
1-({1-[(1-metoxi-2-propanil)oxi]-2-propanil}oxi)-2-propanol	<b>C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>206,28</b>	12,027	0,92
2-etoxietanol (cellosolve)	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>90,12</b>	13,054	3,10
Etano-1,2-diol (etilenglicol)	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>62,07</b>	19,439	1,62
1-etoxipropan-2-ol	<b>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>104,15</b>	24,034	0,98
6-metoxihexan-2-ol	<b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>132,20</b>	24,100	2,04
3,6,9,12-tetraoxatetradecan-1,14-diol	<b>C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub></b>	<b>238,23</b>	25,027	1,83
Dodecaetilenglicol	<b>C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O<sub>13</sub></b>	<b>546,60</b>	26,937	1,61
1-etoxipropan-2-ol	<b>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>104,15</b>	27,518	1,10
<b>Éteres de alcohol</b>				<b>13,20</b>
2-(2-oxociclopent-3-en-1-il)acetaldehído	<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>124,14</b>	13,356	2,25
3-metilciclopent-2-en-1-ona	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O</b>	<b>96,13</b>	18,720	3,22
Ácido L-láctico	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>90,08</b>	19,836	0,85
2-ciclopenten-1-ona,2-hidroxi-3-metil (cicloteno)	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>112,13</b>	20,780	1,67
3-metilciclopentano-1,2-diona	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>112,13</b>	20,875	2,02
3-etil-2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona	<b>C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>126,15</b>	23,360	0,91
<b>Cetonas cíclicas</b>				<b>10,92</b>
Fenol (oxibenceno)	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O</b>	<b>94,11</b>	21,510	2,21
3-metilfenol (m-cresol)	<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O</b>	<b>108,14</b>	22,077	2,57
1,2-bencenodiol (catecol)	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>110,11</b>	25,290	1,67
4-metilbenceno-1,2-diol (p-metilcatecol)	<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>124,14</b>	26,546	1,73
1,3-bencenodiol-2-metil (2-metilresorcinol)	<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>124,14</b>	27,150	1,48
1,3-bencenodiol (resorcinol)	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>110,11</b>	28,183	1,76
1-feniletanol (alcohol de estireno)	<b>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O</b>	<b>122,16</b>	28,645	1,01
4-etilbenceno-1,2-diol (4-etilcatecol)	<b>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>138,16</b>	28,962	1,88
4-etenilfenol (4-vinilfenol)	<b>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O</b>	<b>120,15</b>	29,037	1,11
<b>Compuestos aromáticos</b>				<b>15,42</b>

<b>Compuestos</b>	<b>BIO-OIL (500 °C)</b>			
	<i>Fórmula molecular</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Tr (min)</i>	<i>Área (%)</i>
4-metoxifenol (mequinol)	<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>124,14</b>	22,578	2,38
2-metoxi-4-metilfenol (creosol)	<b>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>138,16</b>	25,123	1,15
2-metoxibenceno-1,4-diol (2-metoxihidroquinona)	<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>140,14</b>	26,724	1,83
Ácido 2-hidroxi-2-fenilacético (ácido mandélico)	<b>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>152,15</b>	27,095	1,34
2,6-dimetoxifenol (siringol)	<b>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>154,16</b>	28,427	1,94
1-(3-metoxi-4-propan-2-iloifenil)propan-2-ona	<b>C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>222,28</b>	31,759	1,07
<b>Compuestos derivados de lignina</b>				<b>9,71</b>
Levoglucosano	<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>150,17</b>	25,643	1,25
<b>Anhidro azúcares</b>				<b>1,25</b>

En la fracción líquida destacan sobre el resto tres tipos de compuestos orgánicos: alcoholes, cetonas y fenoles; todas ellas moléculas simples, complejas o combinaciones entre ellas. Las cadenas de éter alcoholes representan el 13,20 % del total de compuestos entre ellas, el 2-etoxietanol (3,10%) o el 6-metoxihexan-2-ol (2,04%), y algunos glicoles (etilenglicol, 1,62 % o dodecaetilenglicol, 1,61%). Algunos compuestos minoritarios detectados fueron la 4-metilpiridina (0,84%), un aminoácido (ácido 2-[(2-amino-4-metilpentanoil) amino]acético, 1,05%), dioxinas (por ejemplo, 1,4-dioxan-2-ol, 2,57%), aldehídos (por ejemplo, butanodial, 3,32%) y ácidos carboxílicos (ácido (E)-but-2-enoico, 0,97%). Los furanos, que se sabe que son compuestos de degradación de hemicelulosa y celulosa, se obtuvieron en un 4,90% de área en el cromatograma, principalmente 2H-furan-5-ona (3,03%). Un grupo de cetonas con anillos cíclicos de cinco miembros representó el 8,67% del total, algunas de estas fueron 3-metilciclopent-2-en-1-ona (3,22%) y 3-metilciclopentano-1,2-diona (2,02%). Finalmente, los compuestos derivados de la lignina (25,13%) se pueden dividir en

dos grupos : fenoles simples y metoxifenoles. Los fenoles simples no tienen enlaces metoxi y se detectaron en el 15,42% del área, son principalmente fenol (2,21%), dioles (por ejemplo, benceno-1,3-diol, 1,76%) y fenoles con cadenas carbonadas simples (4-etilbenceno-1,2-diol, 1,88%). Los metoxifenoles (9,71%) son unidades típicas del guaiacol y el siríngol, algunos son moléculas simples como el 4-metoxifenol (2,38%) y otros son estructuras complejas, por ejemplo, 1-(3-metoxi-4-propan-2-iloxifenil)propan-2-ona (1,07%). Antes de concluir este apartado, se hace necesario mencionar la presencia de una muy pequeña proporción de levoglucosano (1,25%), el único anhidro azúcar detectado, este compuesto es un indicador de la calidad del bio-oil y debería ser prioritario en futuros estudios de optimización del proceso como clave en el desempeño de la pirólisis.

### 3.2.3. Fracción sólida

Las conversiones a biocarbón obtenidas a 400 °C, 500 °C y 600 °C fueron de 66,7±3.2 % en peso, 12.4±6.1 % en peso y 28.9±1,4 % en peso, respectivamente. Las conversiones a sólido fueron ligeramente superiores a las encontradas por Ghorbel y col. (2015)<sup>[29]</sup>, quienes mostraron un rendimiento de 31% de biocarbón a partir de compost de cultivo agrícola a 300 °C, 400 °C y 500 °C, y similar a los rendimientos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa (25-40%) a la temperatura de reacción más alta<sup>[30,31]</sup>. Se muestran la composición elemental y el análisis intermedio del biocarbón resultante en la Tabla 8 y la Tabla 9. A destacar, el contenido de cenizas de los biocarbones resultantes aumentó significativamente con respecto a las cenizas de la materia prima debido a la pérdida de materia orgánica de la fase gaseosa durante el proceso de pirólisis. De igual forma, el contenido de carbono del biocarbón aumentó en un 16.1% con respecto a la biomasa original de la leguminosa. La concentración progresiva de

carbono y minerales durante la volatilización provocada por el aumento de las temperaturas son las causantes de esta evolución.

**Tabla 8.** Análisis elemental de biocarbón de *L. leucocephala* y ejemplos de la literatura<sup>[32–35]</sup>.

Material	Temperatura pirólisis (°C)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	N (%)	H/C	O/C
<i>L. leucocephala</i>	Biomasa	47,3	6,1	0,10	41,6	–	0,13	0,88
Biocarbón 400	400 °C	51,7	2,6	0,55	32,6	–	0,05	0,63
Biocarbón 500	500 °C	63,4	3,1	0,63	19,0	–	0,05	0,30
Biocarbón 600	600 °C	57,4	1,8	0,46	16,3	–	0,03	0,28
Serrín de madera dura	500 °C	69,5	3,1	0,01	13,1	–	0,04	0,19
Residuos de madera	550 °C	91,4	2,8	0,00	4,6	–	0,03	0,05
Astillas de pino	465 °C	75,0	3,4	0,10	9,0	–	0,05	0,12
Haya	Biomasa	49,1	5,7	–	44,7	–	0,12	0,91
Biocarbón de haya 500	500 °C	64,9	4,3	–	28,2	–	0,07	0,43
Biocarbón de haya 600	600 °C	76,7	2,7	–	15,9	–	0,04	0,21
Biocarbón de haya 800	800 °C	77,4	2,7	–	14,3	–	0,03	0,18
Pino	Biomasa	51,3	6,4	0,06	42,2	0,11	0,12	0,82
Biocarbón de pino 400	400 °C	76,8	3,3	0,21	19,1	0,57	0,04	0,25
Biocarbón de pino 600	600 °C	94,4	2,1	0,01	3,2	0,30	0,02	0,03
Biocarbón de pino 1000	1000 °C	97,3	0,4	0,01	1,2	1,15	0,00	0,01
Biocarbón de bambú	–	69,0	1,6	0,11	3,9	0,41	0,02	0,06
Biocarbón de cáscara de arroz	–	42,7	2,4	0,15	2,4	0,51	0,06	0,06

Las relaciones H/C y O/C se suelen usar para estimar la estabilidad del biocarbón en el suelo para aplicaciones agrícolas. Según Spokas y col., la relación O/C podría ser un indicador adecuado de la estabilidad del biocarbón<sup>[36]</sup>. Además, según Shakya y Agarwal, la relación O/C también puede informarnos sobre la polaridad general del material. La relación O/C indica tanto la polaridad como la abundancia de grupos funcionales de superficie polares que contienen oxígeno en el biocarbón. Por lo tanto, valores altos indican una mayor polaridad de los grupos funcionales del biocarbón<sup>[37]</sup>. Por otro lado, relaciones O/C bajas, debido a que el mecanismo de adsorción pasa de estar basado principalmente en el intercambio iónico a la fisisorción, reducen la capacidad de adsorción por la naturaleza más débil de la fisisorción<sup>[38]</sup>. En este estudio se han encontrado relaciones O/C altas > 0,6 (0,9–1), estos datos pueden ser indicativos de un producto que no es muy estable en el suelo y por lo tanto se puede suponer una baja estabilidad del biocarbón producido.

Por otro lado, la relación H/C puede sugerir la aromaticidad y la estabilidad del biocarbón<sup>[39,40]</sup>. Se han encontrado valores bajos para este parámetro, por lo que la aromaticidad del biocarbón de *L. leucocephala* es baja.

Además de los datos de los distintos biocarbones producidos a partir de pirólisis de *L. leucocephala*, algunos datos de biomásas y biocarbón de otras fuentes se presentan en la Tabla 8 y la Figura 6. Se han encontrado diferencias, principalmente en la relación O/C, con respecto a otros biocarbones. El punto que corresponde al sólido obtenido a 400 °C tiene una relación O/C demasiado alta en comparación con el biocarbón típico. Esto se debe al hecho de que a una temperatura tan baja, el reactor no proporcionó suficiente energía para descomponer todos los volátiles, lo que resultó en altas conversiones a madera sólida o sin reaccionar, en lugar de biocarbón como tal. En cuanto al biocarbón obtenido a 500 °C y 600 °C, ambos muestran una relación O/C similar, aunque

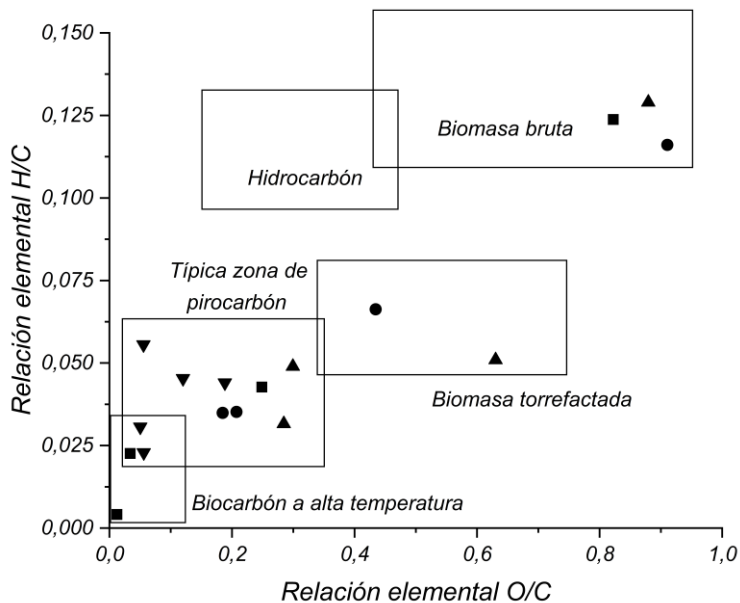
superior a la de los biocarbón típicos de la literatura, por lo que se puede deducir que el biocarbón de *L. leucocephala* es estable pero menos que otros biocarbones. La relación H/C de los tres productos sólidos obtenidos apenas varía (0,051, 0,049 y 0,032, para 400, 500 y 600 °C), excepto para el de mayor temperatura, donde se observó una disminución más pronunciada en la concentración de hidrógeno, dando como resultado un biocarbón con menor aromaticidad.

**Tabla 9.** Análisis inmediato y características fisicoquímicas del biocarbón de *L. leucocephala* y ejemplos de la literatura<sup>[32–35]</sup>.

Materiales	Tª pirólisis (°C)	Humedad (%)	Ceniza (%)	Materia volátil (%)	Carbono fijo (%)	pH	EC (µS/cm)	HHV (MJ/Kg)
<i>L. leucocephala</i>	Biomasa	3,60	1,70	82,30	16,10	–	–	19,17
Biocarbón 400	400 °C	3,10	12,59	44,45	39,86	8,64	1237,00	20,93
Biocarbón 500	500 °C	4,00	14,09	28,93	52,99	9,67	3,66	23,14
Biocarbón 600	600 °C	2,41	24,41	14,03	59,15	10,26	4,87	22,91
Serrín de madera dura	500 °C	–	–	–	–	–	–	–
Residuos de madera	550 °C	–	–	–	–	–	–	–
Astillas de pino	465 °C	–	–	–	–	–	–	–
Haya	Biomasa	–	–	–	–	–	–	–
Biocarbón de haya 500	500 °C	–	–	–	–	–	–	–
Biocarbón de haya 600	600 °C	–	–	–	–	–	–	–
Biocarbón de haya 800	800 °C	–	–	–	–	–	–	–

<i>Materiales</i>	<i>Tª pirólisis (°C)</i>	<i>Humedad (%)</i>	<i>Ceniza (%)</i>	<i>Materia volátil (%)</i>	<i>Carbono fijo (%)</i>	<i>pH</i>	<i>EC (µS/cm)</i>	<i>HHV (MJ/Kg)</i>
<i>Pino</i>	<i>Biomasa</i>	5,63	0,76	79,25	14,36	–	–	–
<i>Biocarbón de pino 400</i>	400 °C	3,23	2,06	29,37	65,34	–	–	–
<i>Biocarbón de pino 600</i>	600 °C	2,81	2,62	11,83	82,74	–	–	–
<i>Biocarbón de pino 1000</i>	1000 °C	1,97	3,88	3,26	90,89	–	–	–
<i>Biocarbón de bambú</i>	–	21,60	25,00	11,70	41,70	–	–	24,99
<i>Biocarbón de cáscara de arroz</i>	–	5,00	42,90	19,80	32,30	–	–	15,82

Los valores del poder calorífico de la fracción sólida obtenida en la pirólisis fueron de 19,17, 23,14 y 22,91 MJ/kg para 400, 500 y 600 °C, respectivamente. El valor obtenido a 600 °C debería ser mayor ya que contiene más carbono, pero la alta concentración de cenizas en el material ha provocado una reducción. Se reportan valores similares a 25-30 MJ/kg en biocarbón de diferentes materias primas, pero superiores a los encontrados por Mierzwa-Hersztek y col. (2019)<sup>[41]</sup>, en el rango de 11-12 MJ/kg para serrín, paja de trigo y paja de Miscanthus. En este sentido, Tripathi y col. (2016) demostraron que el poder calorífico del biocarbón es directamente proporcional a la temperatura del proceso e inversamente proporcional a las relaciones molares H/C y O/C<sup>[42]</sup>. Los datos obtenidos apoyan las conclusiones de estos autores.



**Figura 6.** Gráfica de Van Krevelen de las relaciones H/C frente O/C para distintos biocarbones y biomazas (▲ *L. leucocephala* (estudio propio), ● haya, ■ pino, ▼ otros biocarbones de bibliografía).

La alcalinidad es de las propiedades destacadas en el biocarbón debido a que los cambios en el pH tienen un impacto significativo en muchos procesos del suelo<sup>[43]</sup>. En este estudio se han encontrado valores de 8,64, 9,67 y 10,26 para biocarbón a 400, 500 y 600 °C, respectivamente. En este sentido, Li y col. (2013) y Fidel y col. (2017) mostraron valores entre 5,5 y 10,3 dependiendo de la materia prima del biocarbón y las condiciones de pirólisis<sup>[43,44]</sup>. Los valores reportados en el biocarbón de *L. leucocephala* son similares a los encontrados por los autores anteriores, aunque ligeramente superiores cuando se avanza la temperatura de pirólisis y, por tanto, su contenido en cenizas y sales va en aumento. Observando la conductividad eléctrica de los diferentes biocarbones, se reconoce que en el caso del biocarbón a 400 °C la conductividad es mucho mayor (1.237 μS/cm) que

los otros dos biocarbones (3,66 y 4,87). Este sería otro indicador de que el material sólido obtenido a 400 °C no es un producto que pueda llamarse biocarbón, sino un material sin reaccionar muy similar a la madera torrefactada.

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T.Y.A. Fahmy, Y. Fahmy, F. Mobarak, M. El-Sakhawy, R.E. Abou-Zeid, Biomass pyrolysis: past, present, and future, *Environ. Dev. Sustain.* 22 (2020) 17–32. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0200-5>.
- [2] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang, X. Zhu, Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40 (2014) 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.159>.
- [3] U.A. Naher, A.T.M.A. Choudhury, J.C. Biswas, Q.A. Panhwar, I.R. Kennedy, Prospects of using leguminous green manuring crop *Sesbania rostrata* for supplementing fertilizer nitrogen in rice production and control of environmental pollution, *J. Plant Nutr.* 43 (2020) 285–296. <https://doi.org/10.1080/01904167.2019.1672734>.
- [4] A. A. Aganda; S. O. Tshwenyane, Lucerne, Lablab and *Leucaena leucocephala* Forages: Production and Utilization for Livestock Production, *Pakistan J. Nutr.* 2 (2003) 46–53. <https://doi.org/10.3923/pjn.2003.46.53>.
- [5] M. Fernández, J. Alaejos, E. Andivia, P. Madejón, M.J. Díaz, R. Tapias, Short rotation coppice of leguminous tree *Leucaena* spp. improves soil fertility while producing high biomass yields in Mediterranean environment, *Ind. Crops Prod.* 157 (2020) 112911. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2020.112911>.
- [6] H. Nam, S.C. Capareda, N. Ashwath, J. Kongkasawan, Experimental investigation of pyrolysis of rice straw using bench-scale auger, batch and fluidized bed reactors, *Energy.* 93 (2015) 2384–2394. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.10.028>.
- [7] J.W. Park, J. Heo, H.V. Ly, J. Kim, H. Lim, S.S. Kim, Fast pyrolysis of acid-washed oil palm empty fruit bunch for bio-oil production in a bubbling fluidized-bed reactor, *Energy.* 179 (2019) 517–527. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.211>.
- [8] A. Trubetskaya, L. von Berg, R. Johnson, S. Moore, J.J. Leahy, Y. Han, H. Lange, A. Anca-Couce, Production and characterization of bio-oil from fluidized bed pyrolysis of olive stones, pinewood, and torrefied feedstock, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 169 (2023) 105841. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105841>.
- [9] K. Akubo, M.A. Nahil, P.T. Williams, Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas, *J. Energy Inst.* 92 (2019) 1987–1996. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.013>.

- [10] T.K. Tran, N. Kim, H.J. Leu, M.P. Pham, N.A. Luong, H.K. Vo, The production of hydrogen gas from modified water hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) biomass through pyrolysis process, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 13976–13984. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.225>.
- [11] K.T. Klasson, Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results, *Biomass and Bioenergy*. 96 (2017) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.011>.
- [12] M.J. Feria, F. López, J.C. García, A. Pérez, M.A.M. Zamudio, A. Alfaro, Valorization of *Leucaena leucocephala* for energy and chemicals from autohydrolysis, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 2224–2233. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.038>.
- [13] J.M. Loaiza, F. López, M.T. García, J.C. García, M.J. Díaz, Biomass valorization by using a sequence of acid hydrolysis and pyrolysis processes. Application to *Leucaena leucocephala*, *Fuel*. 203 (2017) 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.135>.
- [14] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brandão, E.G.P. da Silva, L.A. Portugal, P.S. dos Reis, A.S. Souza, W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Anal. Chim. Acta*. 597 (2007) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>.
- [15] S. Kalantzi, D. Kekos, D. Mamma, Bioscouring of cotton fabrics by multienzyme combinations: application of Box–Behnken design and desirability function, *Cellulose*. 26 (2019) 2771–2790. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02272-9>.
- [16] A. Anantharaman, R.A. Cocco, J.W. Chew, Evaluation of correlations for minimum fluidization velocity (Umf) in gas-solid fluidization, *Powder Technol.* 323 (2018) 454–485. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.10.016>.
- [17] J.I. Montoya, C. Valdés, F. Chejne, C.A. Gómez, A. Blanco, G. Marrugo, J. Osorio, E. Castillo, J. Aristóbulo, J. Acero, Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 112 (2015) 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.007>.
- [18] Q. Xiong, S. Aramideh, S.C. Kong, Modeling effects of operating conditions on biomass fast pyrolysis in bubbling fluidized bed reactors, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 5948–5956. <https://doi.org/10.1021/ef4012966>.
- [19] H.S. Heo, H.J. Park, Y.K. Park, C. Ryu, D.J. Suh, Y.W. Suh, J.H. Yim, S.S. Kim, Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) S91–S96. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.003>.

- [20] J.Y. Kim, S. Oh, H. Hwang, Y.H. Moon, J.W. Choi, Assessment of miscanthus biomass (*Miscanthus sacchariflorus*) for conversion and utilization of bio-oil by fluidized bed type fast pyrolysis, *Energy*. 76 (2014) 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.010>.
- [21] Y. He, L. Zhu, Y. Luo, M. Fan, M. Yang, Y. Zhang, Q. Li, Selective upgrading of biomass pyrolysis oil into renewable p-xylene with multifunctional M/SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalyst, *Fuel Process. Technol.* 213 (2021) 106674. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106674>.
- [22] N. Zhou, J. Zhou, L. Dai, F. Guo, Y. Wang, H. Li, W. Deng, H. Lei, P. Chen, Y. Liu, R. Ruan, Syngas production from biomass pyrolysis in a continuous microwave assisted pyrolysis system, *Bioresour. Technol.* 314 (2020) 123756. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123756>.
- [23] S. Chuayboon, S. Abanades, Thermodynamic and Experimental Investigation of Solar-Driven Biomass Pyro-Gasification Using H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, or ZnO Oxidants for Clean Syngas and Metallurgical Zn Production, *Processes*. 9 (2021) 687. <https://doi.org/10.3390/pr9040687>
- [24] J. Chanathaworn, C. Yatongchai, Upgrading of Bio-oil from Energy Crops via Fast Pyrolysis using Nanocatalyst in a Bubbling Fluidized Bed Reactor, *Int. Energy J.* 22 (2022) 71–80.
- [25] P. Li, X. Shi, X. Wang, J. Song, S. Fang, J. Bai, G. Zhang, C. Chang, S. Pang, Bio-oil from biomass fast pyrolysis: Yields, related properties and energy consumption analysis of the pyrolysis system, *J. Clean. Prod.* 328 (2021) 129613. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129613>.
- [26] S.S. Kim, H.V. Ly, G.H. Choi, J. Kim, H.C. Woo, Pyrolysis characteristics and kinetics of the alga *Saccharina japonica*, *Bioresour. Technol.* 123 (2012) 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.097>.
- [27] T. Chen, C. Deng, R. Liu, Effect of selective condensation on the characterization of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis using a fluidized-bed reactor, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 6616–6623. <https://doi.org/10.1021/ef1011963>.
- [28] J. Chanathaworn, C. Yatongchai, Upgrading of Bio-oil from Energy Crops via Fast Pyrolysis using Nanocatalyst in a Bubbling Fluidized Bed Reactor, *Int. Energy J.* 22 (2022).
- [29] L. Ghorbel, T. Rouissi, S.K. Brar, D. López-González, A.A. Ramirez, S. Godbout, Value-added performance of processed cardboard and farm breeding compost by pyrolysis, *Waste Manag.* 38 (2015) 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.WASMAN.2015.01.009>.

- [30] G.S. Ghodake, S.K. Shinde, A.A. Kadam, R.G. Saratale, G.D. Saratale, M. Kumar, R.R. Palem, H.A. AL-Shwaiman, A.M. Elgorban, A. Syed, D.Y. Kim, Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy, *J. Clean. Prod.* 297 (2021) 126645. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126645>.
- [31] N. Nurhadi, S. Rianda, C. Irawan, G.P. Pramono, Biochar production investigation from pyrolysis of lamtoro wood as a coal blend for fuel substitution in steam power plants, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 749 (2021). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/749/1/012037>.
- [32] H. Dang, G. Wang, C. Wang, X. Ning, J. Zhang, X. Mao, N. Zhang, C. Wang, Comprehensive study on the feasibility of pyrolysis biomass char applied to blast furnace injection and tuyere simulation combustion, *ACS Omega.* 6 (2021) 20166–20180. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01677>.
- [33] D. Fabbri, C. Torri, K.A. Spokas, Analytical pyrolysis of synthetic chars derived from biomass with potential agronomic application (biochar). Relationships with impacts on microbial carbon dioxide production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 93 (2012) 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.09.012>.
- [34] C. Guizani, K. Haddad, L. Limousy, M. Jeguirim, New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis, *Carbon N. Y.* 119 (2017) 519–521. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.078>.
- [35] Y. Huang, S. Liu, M.A. Akhtar, B. Li, J. Zhou, S. Zhang, H. Zhang, Volatile–char interactions during biomass pyrolysis: Understanding the potential origin of char activity, *Bioresour. Technol.* 316 (2020) 123938. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123938>.
- [36] K.A. Spokas, Review of the stability of biochar in soils: Predictability of O:C molar ratios, *Carbon Manag.* 1 (2010) 289–303. <https://doi.org/10.4155/cmt.10.32>.
- [37] S. Rangabhashiyam, P. Balasubramanian, The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review, *Ind. Crops Prod.* 128 (2019) 405–423. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2018.11.041>.
- [38] M. Ahmad, S.S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J.K. Sung, J.E. Yang, Y.S. Ok, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water, *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 536–544. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.05.042>.

- 
- [39] L. Wei, Y. Huang, L. Huang, Y. Li, Q. Huang, G. Xu, K. Müller, H. Wang, Y.S. Ok, Z. Liu, The ratio of H/C is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide metolachlor to biochars, *Environ. Res.* 184 (2020) 109324. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109324>.
- [40] X. Xiao, Z. Chen, B. Chen, H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials, *Sci. Rep.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/SREP22644>.
- [41] M. Mierzwa-Hersztek, K. Gondek, M. Jewiarz, K. Dziedzic, Assessment of energy parameters of biomass and biochars, leachability of heavy metals and phytotoxicity of their ashes, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 21 (2019) 786–800. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00832-6>.
- [42] M. Tripathi, J.N. Sahu, P. Ganesan, Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55 (2016) 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>.
- [43] R.B. Fidel, D.A. Laird, M.L. Thompson, M. Lawrinenko, Characterization and quantification of biochar alkalinity, *Chemosphere.* 167 (2017) 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.151>.
- [44] M. Li, Q. Liu, L. Guo, Y. Zhang, Z. Lou, Y. Wang, G. Qian, Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar, 141 (2013) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.096>.



# CAPÍTULO 7

## CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

A continuación, se describen las principales conclusiones derivadas de la realización de los trabajos de investigación previamente descritos:

1. Se distinguen tres etapas de degradación de la biomasa durante la pirólisis: etapa I,  $\alpha = 0,15-0,35$ , descomposición de extractivos y hemicelulosa; etapa II,  $\alpha = 0,35-0,55$ , zona de reacción de celulosa y lignina; y la etapa III,  $\alpha = 0,55-0,90$ , que representa la degradación de la lignina y los minerales.
2. Los mecanismos de reacción en el proceso de pirólisis no han sido completamente estudiados pero, aunque las degradaciones de diferentes componentes interactúan entre sí, se pueden apreciar ciertas zonas de reacción.
3. Mediante las energías de activación obtenidas, se han calculado y discutido diversos parámetros termodinámicos como el factor preexponencial (A), los cambios de entalpía ( $\Delta H$ ), la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y la entropía ( $\Delta S$ ), contrastando la complejidad del proceso de pirólisis de las leguminosas.
4. Los cambios de entalpía y las energías de activación más bajas muestran que las leguminosas como *L. leucocephala* o *C. proliferus* requieren menos energía para reaccionar en contraste con la biomasa más leñosa como *P. alba* o *S. sesban* que incluyen una alta cantidad de ligninas en su composición, lo que hace que las dos primeras sean más adecuadas energéticamente en tratamientos termoquímicos como la pirólisis.
5. Se han establecido fuertes relaciones entre los compuestos volátiles detectados por el método de Py-GC/MS y la composición de cada biomasa operando a bajas velocidades de calentamiento por lo que parece que las reacciones secundarias están limitadas debido a su baja inestabilidad.
6. Se pueden observar bien los mecanismos de reacción entre los productos volátiles y sus componentes en cada biomasa. Los rendimientos de los

diferentes productos son consistentes con la composición de cada una de las biomásas leguminosas incluso en cada punto de máxima degradación (hemicelulosa y celulosa).

7. Todas las biomásas tienen el potencial de producir una amplia gama de compuestos asimilables a bio-oil, sin embargo, la cantidad de levoglucosano y D-alosa en la pirólisis de *P. alba* hacen de esta una leguminosa potencialmente interesante.
8. Los estudios de gasificación en analizador termogravimétrico infieren que este proceso puede emplearse para la obtención de bio-oil de calidad y compuestos químicos intermedios a partir de biomasa leguminosa.
9. *L. leucocephala* mostró una energía de activación ligeramente inferior al comienzo de la destrucción de los componentes principales en el caso de la gasificación.
10. Las energías de activación típicas del proceso de gasificación a una tasa de conversión de 0,8-0,9, promoviendo la reacción de Boudouard y la oxidación parcial de carbón se observaron en la gasificación al 0,50 ER.
11. Se observó una gran cantidad de hexano como subproducto de alcano en la gasificación al 0,50 ER, mientras que los compuestos de cadena corta destacaron más para la gasificación al 0,25 ER.
12. Una mayor cantidad de oxígeno da como resultado un aumento de la producción de alcoholes y cetonas. Los glicoles se producen cuando la cantidad de oxígeno es suficiente, en este caso, para el proceso de gasificación al 0,50 ER.
13. La pirólisis rápida en reactor de lecho fluidizado de *L. leucocephala* se puede utilizar para obtener bio-oil de alta calidad, gases no condensables y biocarbón con diferentes propiedades.

14. El comportamiento del rendimiento de cada producto mostró una ligera influencia tanto del flujo de nitrógeno como de la temperatura en el condensador de líquidos, aunque la temperatura de la reacción de pirólisis es el factor más determinante en la distribución del producto.
15. A temperatura intermedia, 500 °C, se obtiene un alto rendimiento a líquido, lo que da cantidad de fracción sólida a 400 °C y alto rendimiento en gas a 600°C.
16. La temperatura más baja de condensación de los líquidos produce más bio-oil, sin embargo, este presenta un mayor contenido de agua. Para obtener un bio-oil óptimo se debe trabajar alrededor de 80 °C o más para dar bio-oil con menos del 30% de humedad.
17. El aumento de la tasa de flujo de nitrógeno da como resultado una mayor conversión a bio-oil hasta aproximadamente 3,3 veces la tasa mínima de fluidización, obteniendo conversiones de bio-oil superiores al 55% en peso.
18. La pirólisis rápida de *L. leucocephala* en reactor de lecho fluidizado produce tres fracciones valiosas:
  - 18.1. Fracción sólida o biocarbón, que se puede obtener a 400 °C, dando un producto de baja calidad con una gran cantidad de material sin reaccionar, o 600 °C, un material altamente poroso y valioso.
  - 18.2. Fracción líquida, más conocida como bio-oil, obtenida con rendimientos adecuados a 500 °C y altos caudales de nitrógeno, líquido muy apreciado en la industria como biocombustible y precursor químico.
  - 18.3. Fracción gaseosa, que puede ser quemada para recuperación de energía, ya que las aplicaciones más específicas están bastante limitadas debido a su bajo contenido orgánico, baja conversión a hidrógeno y alta dilución en nitrógeno como agente de fluidización.



# ANEXOS



## 1. ESTADO DE DESARROLLO, MERCADO Y POTENCIAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES EN ESPAÑA

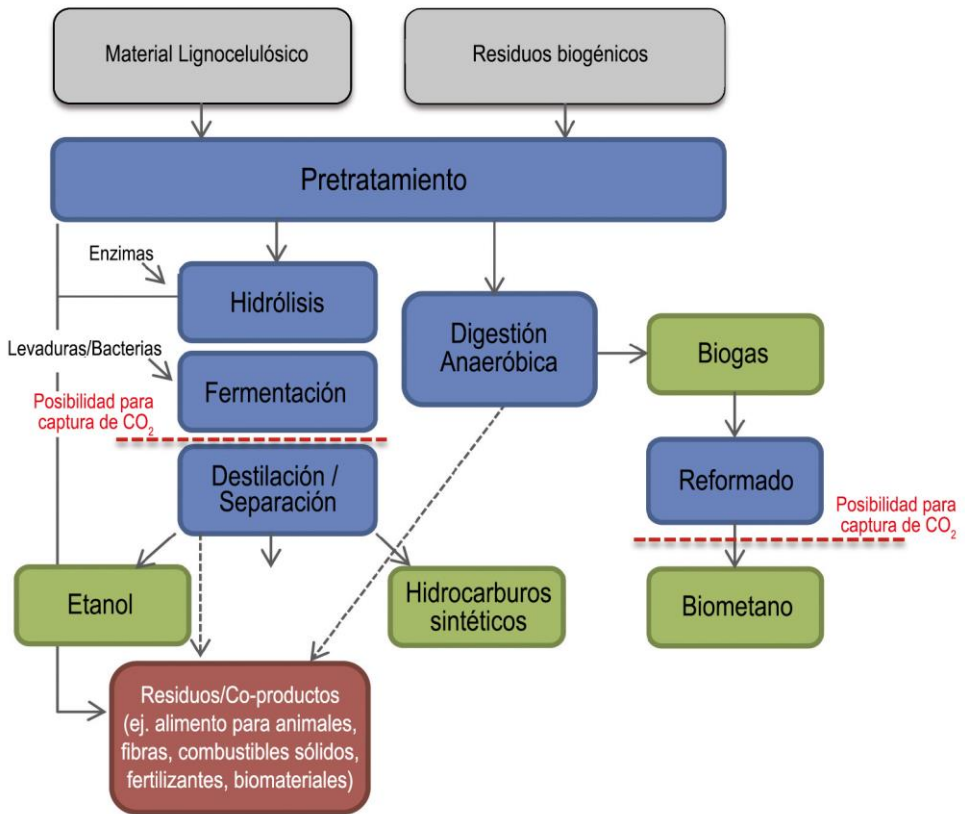
Los biocombustibles van a jugar un papel muy importante en la descarbonización del transporte, ya que, según los datos previstos, tienen un potencial de producción de 3-4 Mtep para el año 2040 en España. Aunque las tecnologías de conversión de biomasa todavía necesitan desarrollarse de manera clara, por lo que es necesario promover la investigación, el desarrollo y la innovación en este campo y todo el ecosistema que lo rodea<sup>[1]</sup>.

El consumo de energía primaria en 2018 en España fue de alrededor de 130 Mtep, siendo el sector del transporte el de más emisiones de CO<sub>2</sub> en España<sup>[2]</sup>. Hoy en día todos los biocombustibles de España utilizados en el sector del transporte se obtienen fundamentalmente de cultivos alimentarios y de aceites vegetales, es decir, son convencionales<sup>[3]</sup>. La directiva 2018/2001 de la Unión Europea en cuanto al uso de energías renovables<sup>[4]</sup> establece que la energía procedente de biocombustibles convencionales solo podrá contribuir como máximo al 7% del total en el transporte por carretera y ferrocarril en 2030. El Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC)<sup>[5]</sup> congrega los objetivos y obligaciones de dicha directiva respecto a biocarburantes en el transporte. Como continuación a las propuestas del PNIEC, el MITECO ha elaborado la Estrategia de Descarbonización a Largo Plazo (ELP)<sup>[6]</sup> con las principales ideas y propuestas a implementar para lograr que las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en España sean neutras llegado 2050.

El sector del transporte en España representa un consumo del 43% de la demanda de energía final (37 Mtep)<sup>[2]</sup>, generando el 2% de las emisiones de CO<sub>2</sub> en 2018<sup>[7]</sup>, por ello la descarbonización del transporte es una tarea clave a considerar en el camino a la neutralidad climática en 2050. Los biocombustibles avanzados, a partir de materias renovables y no alimentarios, van a suponer un

buen punto de progresión de las energías de biomasa en el transporte ya que se pueden mezclar en equipos de combustión actuales y serán fácil de implementar. Los objetivos referidos a biocarburantes avanzados en el año 2030 y el crecimiento para 2040 requieren de un impulso y esfuerzo en el desarrollo de las tecnologías de producción. Los biocombustibles avanzados son la opción más competitiva en costes, suponiendo aproximadamente 1.300 €/tep a corto plazo y 800 €/tep en el medio-largo plazo cuando la tecnología avance<sup>[8]</sup>. Si comparamos estos con el hidrógeno renovable, con costes de producción de 900-1.900 €/tep<sup>[9]</sup>, almacenamiento y distribución mucho más caro e inversiones en redes logísticas, suministros y parque automovilitos inconmensurables, los biocombustibles avanzados salen muy favorecidos. Aunque sí es cierto que la introducción de hidrógeno renovable en la producción de biocombustibles es de gran interés en procesos de producción y reformado, reduciendo la huella de carbono de los procesos y abaratando costes.

Para conseguir avances significativos en la producción de biocarburantes avanzados se debe promover su escalado, mejorar su desempeño técnico, económico y ambiental, hasta su inserción a escala comercial, por ello aún la producción de estos es muy baja. Las tecnologías de conversión de biomasa en biocombustibles avanzados se dividen en bioquímicas y termoquímicas en función del tipo de proceso.

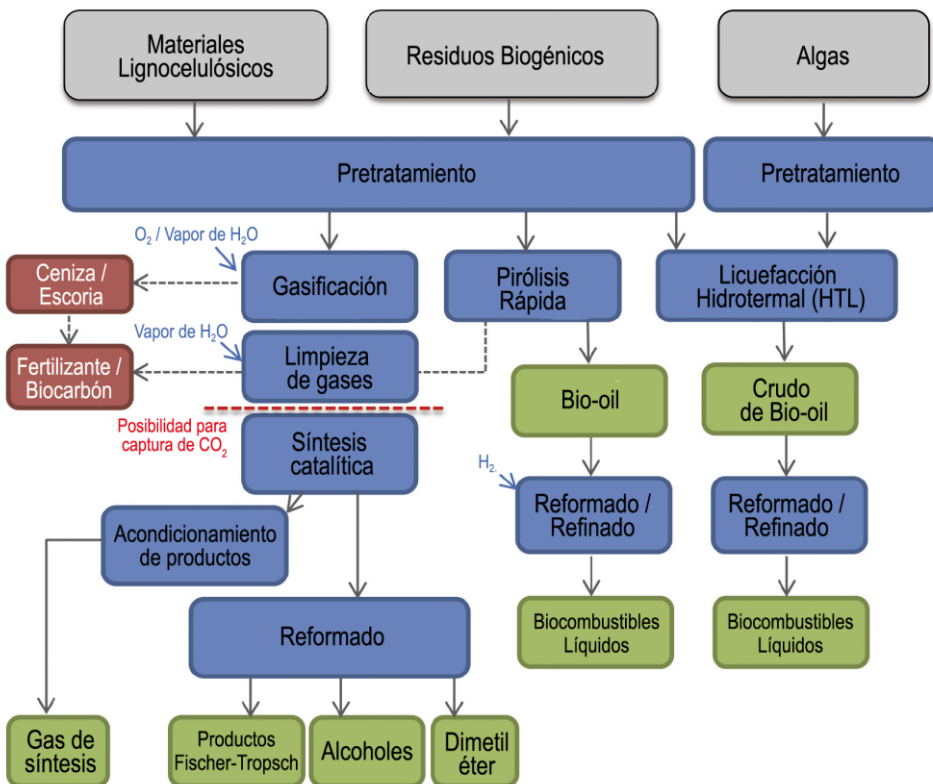


**Figura 1.** Diagrama del proceso simplificado para la producción de biocombustibles avanzados por vía bioquímica<sup>[10]</sup>.

Los costes de biocombustibles avanzados son hoy por hoy más altos (1.300 €/tep) que los combustibles fósiles (540 €/tep y 556 €/tep para diésel y gasolina, respectivamente, en 2018<sup>[11]</sup>) y los biocombustibles convencionales (823 €/tep y 1.066 €/tep para biodiésel y bioetanol, respectivamente, en 2018<sup>[11]</sup>).

La necesidad de reducir costes para hacer a los biocombustibles avanzados una opción competente debe partir de la investigación y el desarrollo, y de más experiencia industrial que pueda reducir estos costes mediante una serie de mecanismos<sup>[8]</sup>:

- Mejora en los costos de producción y logísticos de la materia prima.
- Mejora en el rendimiento de los procesos tecnológicos de tratamiento y conversión.
- Economía de escala mediante aumento de la capacidad de las plantas.
- Experiencia en la construcción y operación de plantas de producción a gran escala.
- Financiación para plantas de investigación y producción en mejores términos en cuanto a riesgos y confianza en la tecnología.
- Integración de distintas tecnologías avanzadas en infraestructuras industriales de combustibles y biomasa existentes (biorrefinerías).



**Figura 2.** Diagrama del proceso simplificado para la producción de biocombustibles avanzados por vía termoquímica<sup>[10]</sup>.

Las estimaciones indican que en 2040 se podría alcanzar una producción potencial de biocarburantes avanzados de entre 3 y 4 Mtep en España, si se toman las siguientes medidas como la creación de un mercado que atraiga la inversión, la concienciación social en cuanto a la sostenibilidad de estos biocarburantes y la reducción de las barreras en su comercialización desarrollando la industria, reduciendo costes y movilizándolo el potencial de los recursos de biomasa residual en España.

Los biocombustibles avanzados tendrán un peso importante en la descarbonización del transporte, aunque para ello se deben promover decididamente la investigación, el desarrollo y la innovación en el terreno de las tecnologías de conversión de biomasa residual en biocombustibles.

## **2. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] I.C. Colmenar, R. Pérez-Vega, J.G. Barnó, Estado de desarrollo, mercado y potencial de los biocombustibles avanzados en España, (2021) 66–71. <https://www.cener.com/wp-content/uploads/2021/06/Articulo-CENER-en-INDUSTRIA-QUIMICA.pdf>.
- [2] MITECO, La Energía en España, Catálogo Publicaciones, Catálogo de Publicaciones de la Administración General del Estado. (2018). <https://energia.gob.es/balances/Balances/LibrosEnergia/Libro-Energia-2018.pdf>.
- [3] EurObserv'ER, Biofuels Barometer (2019). <https://www.eurobserv-er.org/wp-content/uploads/EurObservER-Biofuels-Barometer-2019.pdf>.
- [4] EU, Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast), Off. J. Eur. Union. (2018) 82–209. <http://data.europa.eu/eli/dir/2018/2001/oj>
- [5] MITERD, Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030, Minist. Para La Transic. Ecológica y El Reto Demográfico, Gob. España. (2020) 25. <https://www.miteco.gob.es/es/prensa/pniec.aspx>.
- [6] MITECO, Estrategia De Descarbonizacion a Largo Plazo 2050, Miteco. (2020) 73. [https://www.miteco.gob.es/es/prensa/documentoelp\\_tcm30-516109.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/prensa/documentoelp_tcm30-516109.pdf).
- [7] MITECO, Emisiones de gases de efecto invernadero. Serie 1990-2019. Informe resumen, Inventar. Nac. Emisiones a La Atmósfera. (2021).

- [8] A. Brown, L. Waldheim, I. Landälv, J. Saddler, E. Mahmood, J.D. McMillan, A. Bonomi, B. Klein, *Advanced Biofuels - Potential for Cost Reduction*, IEA Bioenergy. (2020) 1–88. <https://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2020/02/Advanced-Biofuels-Potential-for-Cost-Reduction-Final-Draft.pdf>.
- [9] C. Europea, *Impact assessment. Stepping up Europe's 2030 climate ambition Investing in a climate-neutral future for the benefit of our people Part 2*, *Nuevos Sist. Comun. e Inf.* (2021) 2013–2015.
- [10] A. O'Connell, M. Prussi, M. Padella, A. Konti, L. Lonza, *Sustainable advanced biofuels*, *Technology Market Report 2018*, EUR 29929 EN, European Commission, Luxembourg, (2019). <https://doi.org/10.2760/487802>.
- [11] *Estadísticas de biocarburantes*, Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia (CNMC) (2020). (Last updated: December 2020). <https://www.cnmc.es/estadistica/estadistica-de-biocarburantes>.
- [12] O.D. Dacres, S. Tong, X. Li, X. Zhu, E.M.A. Edreis, H. Liu, G. Luo, N. Worasuwannarak, S. Kerdsuwan, B. Fungtammasan, H. Yao, *Pyrolysis kinetics of biomasses pretreated by gas-pressurized torrefaction*, *Energy Convers. Manag.* 182 (2019) 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.055>.
- [13] M.V. Navarro, J.M. López, A. Veses, M.S. Callén, T. García, *Kinetic study for the co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics using the distributed activation energy model*, *Energy*. 165 (2018) 731–742. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.09.133>.
- [14] I. Mian, X. Li, Y. Jian, O.D. Dacres, M. Zhong, J. Liu, F. Ma, N. Rahman, *Kinetic study of biomass pellet pyrolysis by using distributed activation energy model and Coats Redfern methods and their comparison*, *Bioresour. Technol.* 294 (2019) 122099. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122099>.
- [15] J. Cai, W. Wu, R. Liu, *An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36 (2014) 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.052>.
- [16] H. Liu, M.S. Ahmad, H. Alhumade, A. Elkamel, R.J. Cattolica, *Three pseudo-components kinetic modeling and nonlinear dynamic optimization of Rhus Typhina pyrolysis with the distributed activation energy model*, *Appl. Therm. Eng.* 157 (2019) 113633. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.04.043>.

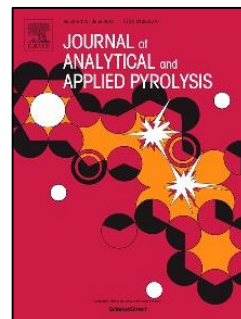
## 3. PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

☐ Artículos publicados:

S. Clemente-Castro, A. Palma, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz. Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry.

***J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 162 (2022) 105457.**

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105457>



S. Clemente-Castro, A. Palma, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz. Comparative study of the combustion, pyrolysis and gasification processes of *Leucaena leucocephala*: Kinetics and gases obtained.

***Heliyon.* 9 (2023) e17943.**

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17943>

☐ Artículos enviados (en revisión):

S. Clemente-Castro, A. Palma, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz. Optimising pyrolysis parameters and product analysis a fluidized bed pilot plant for *Leucaena leucocephala* biomass.

***Environmental Sciences Europe.***

Fecha: 09 de agosto de 2023.

□ Otros Artículos publicados relacionados con la temática de la Tesis

A. Palma, S. Clemente-Castro, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz. Pyrolysis of Municipal Solid Waste compost: pilot plant evaluation as a sustainable practise of waste management. ***Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy (2023).***





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jaap](http://www.elsevier.com/locate/jaap)

## Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry

S. Clemente-Castro, A. Palma<sup>\*</sup>, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz

Pro2TecS-Product Technology and Chemical Processes Research Centre. Department of Chemical Engineering, Physical Chemistry and Materials Science. University of Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, Spain

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Leguminous  
Biofuel  
Pyrolysis  
KAS  
Py-GC/MS

## ABSTRACT

To ascertain the potential of various leguminous biomass such as *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* and *S. sesban*, both energetic and a source of high added value products, the pyrolytic behaviour was studied at different heating rates by using the analytical method of thermogravimetric (TG), isothermal method of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), determination of some thermodynamic parameters and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS). It was concluded that biomass such as *L. leucocephala* or *C. proliferus* are more suitable for pyrolysis since less energy is required to degrade them, more evident in the final stages of degradation in which *P. alba* and *S. sesban* present very high activation energies calculated by KAS. All leguminous biomass produced volatile compounds with high phenol content at the peak of maximum degradation of hemicellulose, most of the heavy derivatives are derived from lignin, such as ferulaldehyde or methoxyeugenol, because sufficient energy has not yet been provided to break down the structure. At this peak it can see some furans and saccharides in the case of *C. proliferus* since it has a higher C<sub>5</sub> content in its composition. A wide range of compounds were detected at the peak of maximum degradation of cellulose, *L. leucocephala* and *C. proliferus* produce more short-chain compounds that give rise to bio-oils whereas, *S. sesban* and especially *P. alba*, in addition, produce a quantity of high added value of saccharides such as levoglucosan and D-allose (4.73% and 13.94%, respectively).

## 1. Introduction

The rise in CO<sub>2</sub> levels in the atmosphere, which has increased by 42% since 1950, has resulted in climate change, a global issue. Industrial intensification and deforestation have made this sudden increase possible. Only by developing alternative energy sources not dependent on fossil resources and ensuring a balance in deforestation by safeguarding tropical forests, which are the great sinks of CO<sub>2</sub>, will humanity manage to alleviate the negative effects of this global crisis [1]. Some of the alternative resources to replace fossil fuels and reduce the pollution they generate include solar, wind or hydroelectric energy, and biofuels [2].

Biofuels are generated from renewable sources such as agricultural residues, wood and herbaceous biomass, as well as other biological waste materials, which are renewed in relatively short time cycles [3,4]. In this sense, lignocellulosic biomass takes on special importance due to

its large abundance, closed carbon cycle and conversion potential into a wide variety of high added value products for the chemical and energy industry [5]. Lignocellulosic biomass can be treated using different high-efficiency conversion technologies, such as pyrolysis, gasification, combustion and biochemical fermentation. In this sense, the thermochemical technologies mentioned above are already established processes for large-scale disposal of biomass waste, are well-established processes for the large-scale disposal, due to its easy of adaptation to current technologies in the fossil fuel industry [6]. Among other techniques, pyrolysis which operates in an inert atmosphere offers numerous advantages, including lower emissions and full utilization of by-products. In addition, these processes may be complementary and thus the design parameters of the equipment would be optimized knowing the different reaction mechanisms of each type of biomass more specifically [7].

Regarding the raw materials selected in this work, these are highly

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: [alberto.palma@diq.uhu.es](mailto:alberto.palma@diq.uhu.es) (A. Palma).

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105457>

Received 30 November 2021; Received in revised form 21 January 2022; Accepted 30 January 2022

Available online 2 February 2022

0165-2370/© 2022 The Author(s).

Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

productive, fast-growing leguminous biomass with a series of characteristics that make them interesting, such as, for example, their suitable nitrogen fixation capacity. The studied biomass in this article are as follows: *Chamaecytisus proliiferus*, a shrub native to the Canary Islands resistant to droughts, capable of controlling soil erosion and providing nutrients, which makes it popular as forage, will be studied [8]; *Leucaena leucocephala*, a tree with great energy potential and the ability to grow in relatively poor soils that adapts to dry and humid environments [9,10]; *Prosopis alba*, an arboreal species from South America and with good adaptation to dry and contaminated soils and, therefore, a good candidate for reforestation projects [11]; and *Sesbania sesban*, adaptable to the climatic and edaphic conditions of semi-arid and rocky areas, which have made it a popular species for fallow in parts of Africa by rehabilitating degraded soils [12]. Regarding its performance in thermochemical processes, pyrolysis has been studied for Tagasaste and *Leucaena leucocephala* at the University of Huelva, obtaining kinetic data from the raw material and, in the case of *Leucaena*, also applying pretreatments such as acid hydrolysis [10,13].

The mass loss behavior in thermochemical treatments is commonly determined by thermogravimetric analysis (TGA). TGA experiments with small samples and variable heating rates can result in a highly reliable kinetic regime with few limits on heat transfer and mass transport, this allows studying the conversion mechanisms by analysing the TGA curves [14]. The methods for the calculation of non-isothermal kinetic parameters can be divided into fitted model methods and isoconversional methods, each of which has its drawbacks and are used in a complementary way [15]. Isoconversional methods allow evaluating the evolution of the effective kinetic energy of the reaction without assuming a reaction model, which indicates a dependence on the degree of conversion that indirectly reflects the complexity of the reactions and mechanisms of the thermochemical treatments of biomass. There are numerous isoconversional kinetic methods including the Friedman differential method, the Ozawa-Flynn-Wall (FWO) integral method, the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) integral method, or the Vyazovkin nonlinear integral method [16,17].

Another aspect to consider in thermochemical treatments is the conversion of biomass to chemical products and fuels. Pyrolysis produces a mixture of gas, bio-oil, and char, which also is the initial step in gasification, therefore analyzing these products is critical for understanding the quality of the raw materials. Thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry (TD/GC-MS) is a technique that allows the analysis of small samples of volatile compounds and has been successfully applied to the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Although this method is very useful, it has the disadvantage of resulting in a high number of compounds that overlap at the same retention time, making their treatment difficult, this is due to the complex lignocellulosic structure [18,19].

The goal of this research is to quantify the conversion characteristics of various leguminous biomass applying TGA by pyrolysis. *L. leucocephala*, *C. proliiferus*, *P. alba* and *S. sesban* have been chosen, as high-yielding legume biomass, for this purpose. In addition, a study is carried out of the compounds generated during the pyrolytic degradation of leguminous biomass in the most distinctive points (hemicellulose and cellulose peak) by Py-GC/MS. With these data, interesting results and approaches are obtained to understand the behavior of the selected biomasses and their constituents in thermochemical treatments could be obtained. This data could aid the industry in the implementation of new equipment and processes as well as more sustainable production routes for high added value products.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Feedstock preparation

The leguminous biomasses used in this study were *L. leucocephala*, *C. proliiferus*, *P. alba*, and *S. sesban*, all of which are considered good

candidates for reforestation and soil treatment due to their properties. *L. leucocephala* has multipurpose uses, such as firewood generation, timber, greens, fodder, and green manure, as well as to provide shade and control soil erosion [20], while *C. proliiferus* has been used extensively as forage treeshrub [21], *P. alba* for the production of furniture and candidate for recovering degraded areas [22], and, finally, *S. sesban* has become popular as a fallow species in Africa [23]. All studied biomass has been collected from various plantations in Campus La Rábida, Huelva University (Huelva, Spain). These were stored wet and then air dried to reduce humidity to less than 10 wt% and followed by chipping down to pieces between 2 cm × 0,5 cm for further treatment. The pieces of woody, branches and twigs that were used in the study were obtained by trimming the different plants, removing leaves and non-wood pieces before being crushed in a hammer mill (Retsch SM 2000) to a particle size of 0.5–5 mm in accordance with Tappi T-257 [24], which was the range chosen for all the experiments run on the thermogravimetric analyzer.

### 2.2. Biomass characterisation

The four leguminous biomasses were homogenized for elemental and proximate analyses. A Leco TruSpec CHN (University of Sevilla) and a Eltra Helios CHS (University of Huelva) were used to determine the elemental content of the samples, and for the proximate analysis with which were obtained moisture (M), volatile matter (VM), fixed carbon (FC) and ash content (AC) the ASTM D7582 method was followed using Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe system [25].

The chemical component of biomass evaluated consists of ethanol-benzene extractives (TAPPI T-204) [26], Klason lignin and carbohydrates, mainly C<sub>6</sub> and C<sub>5</sub> sugars that represent well the fraction of cellulose and hemicellulose, respectively. For this purpose, each biomass was separated into portions of homogenized wood chips and subjected to acid hydrolysis with 72% sulphuric acid (TAPPI T-249) [27]. The solid residue recovered after acid hydrolysis and subsequently filtered is considered as the Klason lignin fraction. To obtain the content of acetic acid and monosaccharides found in hydrolysis, filtered samples were injected into the HPLC to determine the content of C<sub>6</sub> sugars (as glucan), C<sub>5</sub> sugars (as xylan and arabinan), and acetyl groups.

In addition to these data, gross heating values of the samples were determined according to CEN/TS standard 14918 (2005) and UNE standard 16001 EX (2005), using a Parr 6300 automatic isoperibol (bomb) calorimeter and 5.0 g of leguminous biomass pellets in each run.

### 2.3. Thermogravimetric analysis (TG)/derivate thermogravimetry (DTG) analysis of leguminous biomass

The thermogravimetric experiments were carried out by a thermogravimetric analyzer (TGA) (Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe System). Thermogravimetric experiments were carried out for all samples in the decomposition range of 25 °C to about 800 °C under four heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C min<sup>-1</sup>. The initial mass of the samples used was around 10 mg. The TGA data were analyzed to determine the activation energy, E<sub>a</sub>, using the isoconversional method described by Kissinger-Akahira-Sunose taking into account the assumption of Coats-Redfern. The inert gas used for the pyrolysis of leguminous biomass was 10 mL/min of nitrogen.

### 2.4. Analytic method (Kissinger-Akahira-Sunose). Activation energy calculation

The kinetics of chemical reactions in solids can be described by the rate of loss of the reactant, which is commonly determined as a derivation of the law of mass action, originally proposed by Guldberg and Waage [28]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (1)$$

where  $\alpha$  is the conversion,  $t$  is the time,  $d\alpha/dt$  is the rate of reaction,  $k(T)$  is the rate coefficient at temperature  $T$ , and  $f(\alpha)$  is a function of conversion, whose shape depends on the kinetic model.

The conversion of the sampling can be computed from the mass disappearance during the chemical reaction:

$$\alpha = 1 - \frac{m - m_f}{m_0 - m_f} = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}, \quad (2)$$

where  $m$  is the mass of the sample remaining at time  $t$ ,  $m_f$  is the final mass of the sample when the reaction is completed, and  $m_0$  is the initial mass of the sample.

The reaction rate coefficient  $k(T)$  is determined mostly by the equation of Arrhenius [29]:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

where  $A$  is the pre-exponential factor,  $E_a$  is the activation energy, and  $R$  is the universal constant of ideal gases ( $8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

The rate of reaction taking the Arrhenius relation (3) can be expressed in differential form as can be seen in Eq.(4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

When it operates under non-isothermal condition and temperature raises with time at a constant temperature ramp,  $\beta = dT/dt$ , Eq.(4) can be represented as:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

The integral form of the rate equation can be determined assuming the pre-exponential factor  $A$  do not depend on the temperature:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \approx \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT, \quad (6)$$

being the lower integration limit in the last integral approximately 0 since the rate of reaction is not significant for temperatures below initial temperature,  $T_0$  [30].

The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method corrected some deviations from simpler methods like Ozawa-Flynn-Wall, employing the approximation of Coats-Redfern [31]. The Arrhenius equation for KAS remains in the following expression:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Representing graphically  $\beta/T^2$  versus  $1/T$  for constant conversion value gives a straight graph. Through the slope of this plot  $E_a$  value is obtained by multiplying this value by the universal constant of ideal gases,  $R$ .

### 2.5. 2.5. Thermodynamic parameters calculation

Once the activation energies have been calculated, the thermodynamic parameters can be determined through them, such as the pre-exponential factor ( $A$ ) in Arrhenius equation, enthalpy ( $\Delta H$ ), free Gibbs energy ( $\Delta G$ ), and entropy ( $\Delta S$ ) which are obtained by the following equations [32,33]:

$$A = \beta E_a \exp\left(\frac{E_a}{R T_m}\right) \left/ (R T_m^2)\right., \quad (8)$$

$$\Delta H = E_a - R T_m, \quad (9)$$

$$\Delta G = E_a + R T_m \ln\left(\frac{K_B T_m}{h R A}\right), \quad (10)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m}, \quad (11)$$

where,  $T_m$  represents the peak temperature on the DTG graph,  $T_s$  the temperature at the given degree of conversion  $\alpha$ ,  $K_B$  Boltzmann constant ( $1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ) and  $h$  Plank constant ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ).

### 2.6. Volatile analysis by pyrolysis TD/GC-MS

Volatile compounds samples from the pyrolysis process in the maximum temperature ranges of *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba*, and *S. sesban*, both the hemicelluloses and cellulose peaks, obtained at the exit of the TGA/DTG (heating rate:  $20 \text{ K min}^{-1}$ ;  $\text{N}_2$  flow:  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) were collected in fritted glass TD tubes (Supelco, Bellefonte, PA; O.D.: 6.35 mm; length: 88.9 mm) for 1.5 min. Tubes containing 100 mg of TenaxR TA (80–100 mesh purchased from Supelco, Bellefonte, PA) packed in layers of silanized glass wool. The experiments were replicated until the standard deviations of the data were  $< 5\%$ .

TD tubes after sampling have been analyzed using TD/GC-MS. TD was used to release the captured volatile compounds from the tube sorbent material onto the GC/MS for identification and quantification. TD was carried out by use of thermal desorption system unit (TD-20, Shimadzu, Japan) fitted with a HP-5 MS column (60 m, 0.25 mm I.D. 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness, J&W Scientific, Agilent Technologies, USA) and involved 2 steps: tube desorption and trap desorption. In the tube desorption step TD tube was rapidly heated to  $280^\circ\text{C}$  for 10 min to ensure complete desorption using helium (baseline 5.0, Afros SA) as carrier gas at  $10 \text{ mL/min}$  and split flow of  $40 \text{ mL/min}$  (split ratio of 2.5). Released volatiles were then trapped into a general-purpose cold trap at  $-16^\circ\text{C}$ . In the trap desorption stage, the cold trap was desorbed at  $280^\circ\text{C}$  for 8 min and  $1.3 \text{ mL/min}$  helium flow through the transfer line to the GC-MS with  $40 \text{ mL/min}$  split flow. The transfer line was maintained at  $280^\circ\text{C}$  to prevent volatile condensation. To avoid irreversible adsorption of the low volatile compounds by strong sorbent material in the TD tubes, the flow of carrier gas in both the tube and trap desorption stages was in the reverse direction, from the rear end to the sampling end of the TD tube/trap. A 3 min pre-purge of the system at  $1 \text{ mL/min}$  helium flow and room temperature was done before each analysis to reduce oxygen and/or moisture in the system.

The mass spectrometer was operated in scan mode ( $41\text{--}450 \text{ m z}^{-1}$ ). Volatile organic compounds were identified by comparison of the mass spectra with those in the database of NIST11 library using as internal standard 1-bromo-3-chlorobenzene. For control and data analysis, the GCMS Postrun Analysis Shimadzu was used. The MS was turned with perfluorotributylamine (PFTBA).

## 3. Results and discussion

The chemical compositions, as well as their properties and elemental analysis of leguminous biomass are available in Table 1. After three replications of each sample, the moistures obtained were 7.03, 5.86, 7.74 and 7.15 for *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* and *S. sesban*, respectively. *L. leucocephala*, *P. alba* and *S. sesban* showed the highest volatile matter (VM) compared to the *C. proliferus* which is a non-woody shrub biomass. The low percentages of ash in these woody samples are in agreement with the bibliography of woody biomass ( $\leq 3\%$ wt) [34]. *L. leucocephala* has a higher content of  $\text{C}_6$  sugars and lignin related to its chemical composition, the other biomasses have more discrete values of these parameters. The relative high content of  $\text{C}_6$  sugars in *L. leucocephala* and *P. alba*, but especially in *S. sesban* (50,9% wt.), can be explained by the range of cellulose content 40–46% [35,36] and hemicellulose present to a large extent as glucomannan. Contents as high in

**Table 1**  
Characteristic properties of leguminous biomass feedstocks.

Property	Feedstock			
	<i>L. leucocephala</i>	<i>C. profliferus</i>	<i>P. alba</i>	<i>S. sesban</i>
<b>Proximate analysis (wt%, db)<sup>a</sup></b>				
Volatile matter (VM)	81.67	58.25	78.44	82.30
Ash content (AC)	1.99	23.32	3.34	2.04
Fixed carbon (FC)	16.34	18.43	18.22	14.54
<b>Ultimate analysis (wt%, daf)<sup>b</sup></b>				
C	47.30	46.10	41.33	46.58
H	6.05	4.51	4.75	5.35
N	1.90	2.00	0.58	1.21
S	0.02	0.01	0.01	0.01
O <sup>c</sup>	41.60	45.30	48.20	41.18
<b>Lignocellulose composition (wt%, daf)<sup>b</sup></b>				
Klason lignin	22.7	19.7	19.2	26.2
Extractives	1.9	2.3	4.7	2.6
C <sub>5</sub> sugars	37.1	39.3	41.6	50.9
C <sub>6</sub> sugars	18.4	21.2	17.8	16.4
Acetyl groups	2.1	4.4	3.3	3.1
<b>Gross heating value over dry basis</b>				
GHV, MJ/kg	18.8	19.4	18.1	18.9

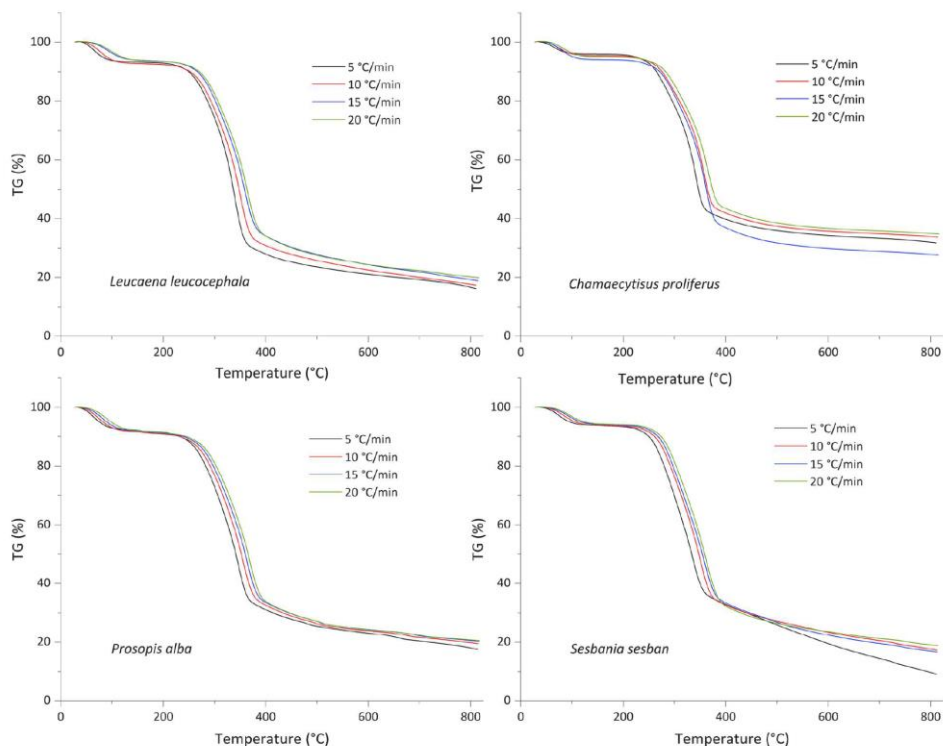
<sup>a</sup> Dry basis.

<sup>b</sup> Dry ash free basis.

<sup>c</sup> Determined by difference.

lignin as those shown by *L. leucocephala*, *P. alba* and *S. sesban* were characteristic of softwoods, and previously reported values for this species of between 20% and 28% wt. [37,38], but, in reality, all leguminous biomass are hardwood species with lignin content that varies and determine its characteristics.

*C. profliferus* is a non-woody tree-shrub legume biomass, and the fundamental component of hemicellulose is xylan [39], the content of C<sub>5</sub> and C<sub>6</sub> sugars is expected to be similar to hemicellulose and cellulose, respectively. In studies for the valorization of *C. profliferus* to obtain sugars and good quality of its pulp to produce paper [13,37], chemical compositions in ranges of 18–24%, 35–45% and 17–25% for hemicellulose, cellulose and lignin contents, respectively, have been reported results that conform to those obtained in this article. Compared with the other leguminous species, *C. profliferus* was the one with the highest content of C<sub>5</sub> sugars, that is, hemicellulose (Table 1). Unusually, the high ash content of *C. profliferus* (23.3% wt. in basis dry) might be attributed to its mineral absorption capacity of this specie and to the soil conditions during sample harvesting. As can be seen, *S. sesban* was the biomass with the highest lignin content, a key component in the formation of char and FC, however it obtained the lowest FC content, therefore, the other polymers in biomass (hemicellulose and cellulose) present a contribution to FC content. The nature of different lignins and their thermal stabilities may also be the reason, since some biomass show distributions of guaiacyl (G) and syringyl (S) units with variable amounts of *p*-hydroxyphenyl (H) units, while others G clearly dominate [40].



**Fig. 1.** Thermogravimetry (TG) analysis of different leguminous biomass at different heating rates.

### 3.1. Thermogravimetric characteristics analysis of leguminous biomass

#### 3.1.1. Thermogravimetry (TG) analysis

The thermogravimetric curves of leguminous biomass *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* y *S. sesban* are shown in Fig. 1. As can be seen in the graphs, when the heating rates are increased, an escalation in the temperature at which the reactions take place is observed in the curves. This effect is very similar in all leguminous biomass samples. Although it has small variations, for a conversion rate of 0.5, the pyrolysis temperatures of samples at the heating rate of 5, 10, 15, and 20 °C min<sup>-1</sup> were 327 °C, 337 °C, 343 °C, and 348 °C subsequently.

Furthermore, when the reaction of volatiles was at a conversion rate between 0.1 and 0.9, the main pyrolysis temperature intervals of *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba*, and *S. sesban* were 235–494 °C, 248–432 °C, 233–474 °C and 244–490 °C, respectively. The temperature at which the reaction is completed in *C. proliferus*, taken as 0.9 of conversion, is significantly lower than the other leguminous, possibly due to the high percentage of ash content from this that would be acting as a catalyst. The variable amount of ash in *C. proliferus* samples made the end of the thermogravimetric curves inconsistent, in addition to the conditions of the experience with *S. sesban* at 10 °C min<sup>-1</sup> led to a prolonged loss of the almost total fixed carbon fraction with no effect in subsequent activation energy calculations. However, it was observed that the starting temperature of the reactions is slightly lower in the case of *P. alba* and consequently the start of pyrolysis occurs earlier compared

with the other samples. In the biomass pyrolysis process, three reaction steps were reported: dehydration, devolatilization and decomposition of solids, for wood biomass such as *Pinon pine*, whose devolatilization range was 210–400 °C [41] or recent thermogravimetric studies of our leguminous, *L. leucocephala* [10] and *C. proliferus* [13], with devolatilization ranges between 235 and 475 °C and 255–435 °C. These results are consistent with data obtained in this study.

#### 3.1.2. Derivative thermogravimetric (DTG) analysis

The DTG curves of the four leguminous biomasses are shown in Fig. 2. The behavior of the DTG curve in the main pyrolysis zone (200–400 °C) is divided in two, showing two specific peaks in the case of *S. sesban* and two stages without differentiating peaks but trends are observed with their respective more prominent inflection points in the case of *L. leucocephala* and *C. proliferus*, and slightly diffuse in *P. alba*. This could be due to the different structure and composition between different biomasses that indicate changes in the simultaneous degradation mechanisms in hemicellulose and cellulose [42].

Regarding the increase in heating rate, the reaction rate rose for all samples as clearly seen in the DTG curves. For heating rate of 20 °C min<sup>-1</sup>, the maximum reaction rate of *C. proliferus* (23.56% min<sup>-1</sup> at 367 °C) is the highest of all probably due to the elevated ash content that partially catalyses the reaction and its shrub condition that makes it more susceptible to thermochemical treatments, followed by *L. leucocephala* (19.90% min<sup>-1</sup> at 364 °C), *P. alba* (18.01% min<sup>-1</sup> at

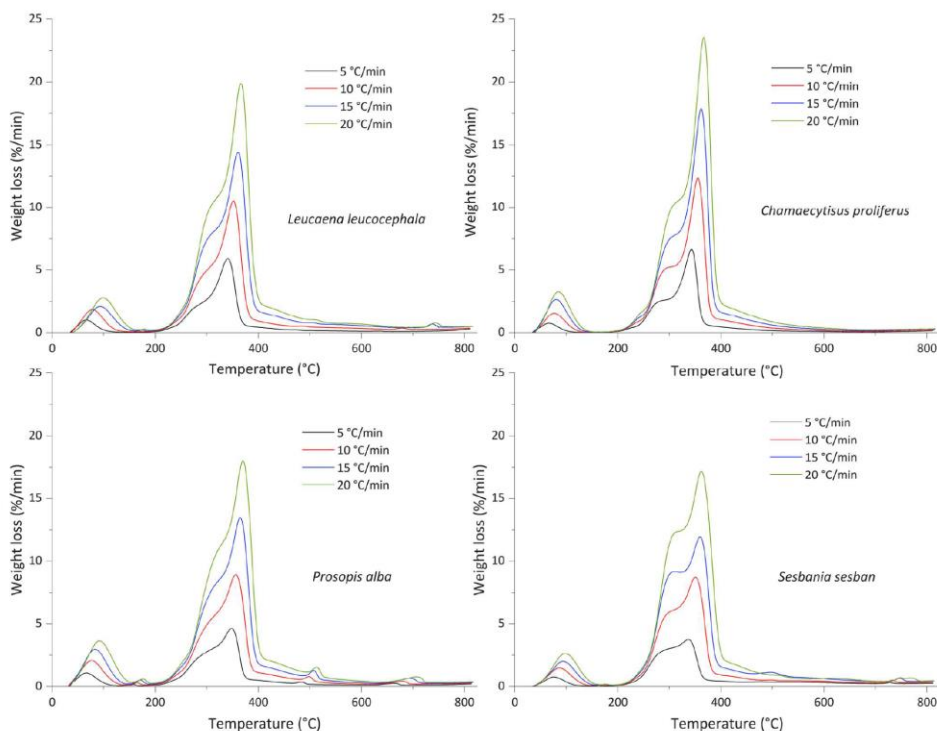


Fig. 2. Derivative thermogravimetry (DTG) analysis of different leguminous biomass at different heating rates.

370 °C) and finally *S. sesban* (17.18% min<sup>-1</sup> at 367 °C) with the lowest value. In the case of slower pyrolysis (5 °C min<sup>-1</sup>), the biomass decomposes with the same pattern being the fastest *C. profliferus* (6.68% min<sup>-1</sup> at 343 °C), followed by *L. leucocephala* (5.95% min<sup>-1</sup> at 339 °C), *P. alba* (4.64% min<sup>-1</sup> at 348 °C) and finally *S. sesban* (3.76% min<sup>-1</sup> at 337 °C). Besides, the degradation peaks of hemicelluloses understood as points of trend change in the DTG curves, the disposition of reaction rates are inverse to the cellulose peak, since the reactions are complementary, and the connections would be tighter in the structure of the two components. On this occasion, *S. sesban* had the highest hemicellulose reaction rate (12.28% min<sup>-1</sup> at 310 °C), followed by *P. alba* (11.14% min<sup>-1</sup> at 325 °C), and finally with similar reaction rates *C. profliferus* and *L. leucocephala* (9.63% min<sup>-1</sup> and 9.53% min<sup>-1</sup>, respectively, at 300 °C for both of its). These data show that in pyrolysis treatments of leguminous, higher heating rates offer better reaction rates, therefore, it is preferable to perform at the highest possible heating rate.

### 3.1.3. Pyrolysis kinetics analysis with Kissinger-Akshira-Sunose energy model (KAS method)

The data from the kinetic analysis for the different leguminous biomass are shown in Table 2 and Fig. 3, where a graph of the evolution of the activation energies with respect to the degree of conversion of each sample ( $\alpha$  in the range of 0.05 and 0.90). Activation energies were calculated using the KAS isoconversional method for heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C min<sup>-1</sup>.

The evolution of the activation energy in all the biomasses studied clearly shows that the pyrolysis of lignocellulosic materials is not a single-stage reaction but rather a highly complex multi-stage reaction in which each reaction contributes in part to the global mechanism. With increasing degree of conversion, pyrolysis can be approximately separated in three stages that assimilated with the different conversion zones in the TG/DTG curves, except for the first dehydration phase in which it is observed that the activation energy drops drastically by losing 10% of the average amount of water per sample. Stage I, stage II and stage III, take place in a conversion range of 0.15–0.35, 0.35–0.55 and 0.55–0.90, corresponding to temperatures of 120–300, 300–330, and 330–800 °C, respectively. In stage I, the activation energy values tend to increase, as in the case of *L. leucocephala* from 159.84 kJ mol<sup>-1</sup> to 205.20 kJ mol<sup>-1</sup> or stabilize around average values, *C. profliferus* from 183.46 kJ mol<sup>-1</sup> to 185.11 kJ mol<sup>-1</sup> and *S. sesban* from 178.01 kJ mol<sup>-1</sup> to 169.98 kJ mol<sup>-1</sup>, only *P. alba* suffered a fall from 214.51 kJ mol<sup>-1</sup> to 183.05 kJ mol<sup>-1</sup> following a trend towards stability around

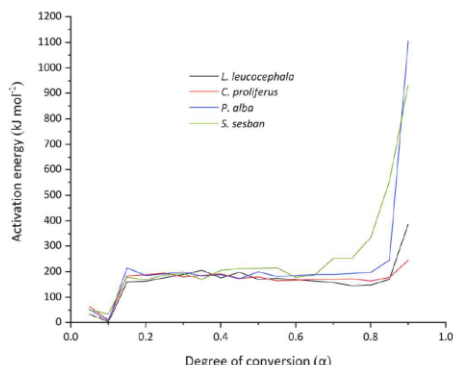


Fig. 3. Changes of the activation energies during the pyrolysis of different leguminous biomasses derived from Kissinger-Sunose-Akshira method.

190 kJ mol<sup>-1</sup> after the strong rise after dehydrating due to the more timber structure possibly. With reference to TG/DTG analysis in Fig. 1 and recent reports [17], most hemicelluloses and extractives degrade at this stage, while other shorter chain compounds such as fats, protein and ammonium are easily lost at lower temperatures hence the low initial activation energies. In stage II, the activation energies clearly stabilize around a specific value, it is the main stage of decomposition of celluloses. In this study, the average activation energies of leguminous at this stage are: 183.75 kJ mol<sup>-1</sup>, 178.45 kJ mol<sup>-1</sup>, 184.70 kJ mol<sup>-1</sup> and 202.25 kJ mol<sup>-1</sup>, to *L. leucocephala*, *C. profliferus*, *P. alba* and *S. sesban*, respectively. These results are consistent with previous studies of cellulose compounds, thus Lin et al. [43], obtaining a value of 198 kJ mol<sup>-1</sup> for pure cellulose, Sánchez-Jiménez et al. [44] which explored the kinetics of cellulose thermal degradation under a combined isoconversional and generalized master plot approach resulting 191 kJ mol<sup>-1</sup> and Bhagwan Dahiya et al. [45] obtaining a value of 166.5 kJ mol<sup>-1</sup> studying isothermal and non-isothermal degradation processes. In the stage III, the activation energies were significantly increased, although roughly among leguminous. While the leguminous samples with more robust wooden structures, the evolution of the activation energies is very fast, as in case of *P. alba* and *S. sesban* that scale

Table 2

Activation energy of leguminous biomass at different conversion rate  $\alpha$  calculated by using the Kissinger-Akshira-Sunose (KAS) method based on different heating rates (5 °C min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup>, 15 °C min<sup>-1</sup>, 20 °C min<sup>-1</sup>).

Degree of conversion ( $\alpha$ )	<i>L. leucocephala</i>		<i>C. profliferus</i>		<i>P. alba</i>		<i>S. sesban</i>	
	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
0.05	34.03	0.973	64.45	0.991	53.08	0.980	51.07	0.999
0.10	2.22	0.232	10.24	0.503	6.28	0.244	34.83	0.490
0.15	159.84	0.946	183.46	0.953	214.51	0.905	178.01	0.990
0.20	162.52	0.943	188.11	0.990	184.79	0.987	167.42	0.979
0.25	175.92	0.986	194.12	0.990	191.80	0.987	187.12	0.989
0.30	188.53	0.984	179.05	0.998	198.13	0.987	192.10	0.989
0.35	205.20	0.963	185.11	0.967	183.05	0.996	169.98	0.680
0.40	175.49	0.978	190.98	0.998	188.27	0.996	204.85	0.989
0.45	197.46	0.987	173.55	0.996	172.28	0.995	212.40	0.989
0.50	169.78	0.993	179.52	0.997	199.33	0.996	213.10	0.996
0.55	173.42	0.994	164.31	1.000	181.14	0.995	215.05	0.986
0.60	168.58	0.986	166.54	1.000	185.03	0.995	177.58	0.992
0.65	162.97	0.999	169.51	0.991	188.84	0.995	186.56	0.967
0.70	157.64	0.992	170.23	1.000	188.84	0.995	251.34	0.969
0.75	144.80	0.984	171.91	0.991	192.83	0.995	251.61	0.323
0.80	147.59	0.984	163.47	0.991	196.88	0.995	334.58	0.801
0.85	169.78	0.920	177.20	1.000	244.96	0.988	554.60	0.832
0.90	387.13	0.763	244.16	0.989	1103.93	1.000	931.35	0.792

up to 1103.93 kJ mol<sup>-1</sup> and 554.60 kJ mol<sup>-1</sup> to 0.9 of conversion rate; *L. leucocephala* was not so abrupt, only up to 387.13 kJ mol<sup>-1</sup>; and *C. proliiferus* followed an upward trend but much smoother until reaching a value of 244.16 kJ mol<sup>-1</sup>. The activation energy is the strength that has to be overcome for the reaction to begin to occur, therefore the higher the value, the more difficult the process experiences to carry out. This stage III refers principally to the pyrolysis of the fraction associated with lignin, it is a much more complex thermochemical process, some authors suggested that it is a process in several stages with two, three or even four stages, whose reaction mechanism is uncertain due to its recalcitrant structure [46,47]. It is clear that the minerals remaining in the leguminous biomass samples in these last stages act as a barrier to the diffusion of heat and the release of long-chain volatile compounds, greatly increasing the activation energy. Nonetheless, in the case of biomass of a less woody character, lower activation energy values were obtained, even resulting in a slight rise such as *C. proliiferus* in spite of an excessive amount of minerals in the form of ash, most likely due to a shrubby structure more tolerant to reaction and partially catalyzed. In fact, the lignin itself does not have a high activation energy but rather moves in values of around 175 kJ mol<sup>-1</sup> [48].

In any case, it is well known that the pyrolytic processes of decomposition of lignocellulosic biomass do not occur in series otherwise that they occur simultaneously with each other and are far from independent [49]. Although these processes are difficult to know exactly, it is possible to see areas in which their main compounds are clearly decomposed. Therefore, the activation obtained in each zone should be considered as apparent activation energies of hemicellulose, cellulose and lignin compounds.

### 3.2. Thermodynamic analysis

The thermodynamic parameters of A, ΔH, ΔG, and ΔS of leguminous samples were calculated using as reference the activation energies obtained by the Kissinger-Akahira-Sunose method. The experimental values of the runs with lower heating rate were taken, which have the lowest interactions between constituents that increase with the rise in the heating rate reducing the effects of that reduction, therefore, for calculations data of 5 °C min<sup>-1</sup> was chosen. The thermodynamic parameters are collected in Table 3, Table 4, Table 5 and Table 6, in the case of *L. leucocephala*, *C. proliiferus*, *P. alba* and *S. sesban*, respectively.

The value of the pre-exponential (A) alters from on leguminous species to another, although in all of them it evolves upwards to high values, which indicates a complex composition that develops with increasing temperature. Woodier leguminous biomass such as *P. alba* and *S. sesban*, range from low values (4.54·10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> and 7.22·10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) to very high values of the order of 10<sup>35</sup> and 10<sup>84</sup>, respectively. On the other hand, *L. leucocephala*, with a moderate woody structure, and *C. proliiferus*, a shrub biomass, only rose from 4.27·10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> and 3.16·10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, to 2.14·10<sup>24</sup> s<sup>-1</sup> and 1.46·10<sup>25</sup> s<sup>-1</sup>. Values of the pre-exponential factor less than 10<sup>-4</sup> are related to lower activation energies and represent the degradation stages of hemicelluloses. These values indicate a faster and easier degradation effect of these biomass

**Table 3**  
Thermodynamic parameters during the pyrolysis process of *L. leucocephala* under the heating rate of 5 °C.

<i>Leucaena leucocephala</i>				
Degree of conversion (α)	A (s <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS (J mol <sup>-1</sup> )
0.10	4.27 × 10 <sup>-4</sup>	-2.01	107.48	-323.00
0.25	1.96 × 10 <sup>25</sup>	171.23	95.17	224.39
0.40	1.68 × 10 <sup>25</sup>	170.59	95.17	222.47
0.55	7.97 × 10 <sup>24</sup>	168.39	95.21	215.87
0.70	2.68 × 10 <sup>22</sup>	152.50	95.47	168.22
0.85	2.14 × 10 <sup>24</sup>	164.27	95.27	203.55

**Table 4**  
Thermodynamic parameters during the pyrolysis process of *C. proliiferus* under the heating rate of 5 °C.

<i>Chamaecytisus proliiferus</i>				
Degree of conversion (α)	A (s <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS (J mol <sup>-1</sup> )
0.10	3.16 × 10 <sup>-2</sup>	5.89	104.50	-287.48
0.25	6.01 × 10 <sup>27</sup>	189.54	96.11	272.38
0.40	1.97 × 10 <sup>27</sup>	186.16	96.15	262.42
0.55	1.47 × 10 <sup>23</sup>	159.31	96.58	182.88
0.70	1.22 × 10 <sup>24</sup>	165.12	96.48	200.12
0.85	1.46 × 10 <sup>25</sup>	171.86	96.37	220.09

**Table 5**  
Thermodynamic parameters during the pyrolysis process of *P. alba* under the heating rate of 5 °C.

<i>Prosopis alba</i>				
Degree of conversion (α)	A (s <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS (J mol <sup>-1</sup> )
0.10	4.54 × 10 <sup>-3</sup>	2.66	107.56	-301.45
0.25	9.76 × 10 <sup>26</sup>	187.27	97.67	257.46
0.40	2.82 × 10 <sup>26</sup>	183.47	97.72	246.41
0.55	2.32 × 10 <sup>25</sup>	176.15	97.83	225.03
0.70	3.46 × 10 <sup>26</sup>	183.69	97.71	247.07
0.85	1.19 × 10 <sup>25</sup>	239.23	96.96	408.83

**Table 6**  
Thermodynamic parameters during the pyrolysis process of *S. sesban* under the heating rate of 5 °C.

<i>Sesbania sesban</i>				
Degree of conversion (α)	A (s <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS (J mol <sup>-1</sup> )
0.10	7.22 × 10 <sup>2</sup>	30.53	99.27	-203.99
0.25	1.56 × 10 <sup>27</sup>	182.56	94.56	261.13
0.40	9.54 × 10 <sup>29</sup>	200.06	94.31	313.81
0.55	3.82 × 10 <sup>21</sup>	210.06	94.17	343.88
0.70	1.89 × 10 <sup>27</sup>	246.18	93.73	452.37
0.85	4.20 × 10 <sup>24</sup>	547.77	91.52	1353.87

fractions for the respective degrees of conversion [50]. With the increase in the degree of conversion associated with the decomposition range of cellulose and lignin components (conversion between 0.35 and 0.85), the values of A are more than 10<sup>14</sup> which indicates slow and complex degradation effects that require a greater number of molecular collisions to occur [51]. High values of A would require a higher activation energy, which is in agreement with the data in Table 1 in the later stages of the reaction.

The enthalpy change (ΔH) is a measure of the energy differences between the activated complex and the reactants [52]. As shown in the tables of thermodynamic parameters, enthalpies increase to stable values during cellulose degradation and finally rise with the arrival of the predominance of lignin degradation, which are more evident in the case of *P. alba* and *S. sesban*. The average values of cellulose are 165 kJ mol<sup>-1</sup>, 174 kJ mol<sup>-1</sup>, 182 kJ mol<sup>-1</sup> and 208 kJ mol<sup>-1</sup> for *L. leucocephala*, *C. proliiferus*, *P. alba* and *S. sesban*, respectively. The results show that a higher content of lignin composition in its composition requires more energy to break the bonds, for example, *S. sesban* with a high Klason lignin content (26.2%) had 547.77 kJ mol<sup>-1</sup> for a degree of conversion located in the last stages of degradation.

The changes of the Gibbs free energy (ΔG) describe the total energy of the system at the point where the reactants become active complex [51,53]. During the degradation of the different leguminous biomass no significant changes are observed in the ΔG except at the beginning of the degradation of hemicelluloses where a higher value is appreciated, since

at that point the temperature is not yet high enough and the active complex needs a little more energy to form.

Entropy ( $\Delta S$ ) is the thermodynamic parameter that represents the degree of disorder of the reaction as a function of state. Low values of entropy mean that the reaction system must go through some type of physical or chemical step to reach equilibrium, while large values indicate that the equilibrium has already been exceeded and the reactivity of the system is high, producing the active complex easily and giving low reaction times [33,51,53]. The data shows that at sufficient temperatures (>300 °C) which cellulose and lignin reactions dominate, sufficient quantity of heat is available to form the active complex and the reaction is spontaneous.

### 3.3. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) analysis of leguminous biomass

One of the most important aspects to quantifying volatile compounds by thermal desorption is the selection of a suitable sorbent material. The material must be capable of collecting the most essential compounds to understand the thermal degradation process of samples and, in addition, that these are adequately desorbed in the heating/desorption equipment that is carried out with a reverse gas flow. Biomass is a complex structure that results in a wide variety of compounds with a wide spectrum of volatility. Although a multiple adsorbent would be adequate, a system with a single sorbent type Tenax Ta is implemented. Tenax Ta is made of a porous polymer, and which is a strong sorbent useful for compounds of a range of n-C<sub>5</sub>-n-C<sub>30</sub>.

Pyrolysis products of *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* and *S. sesban* detected by Py-GC/MS are shown in Table 7, additionally, Fig. 4 shows an example of a pyrogram, in this case associated with the hemicelluloses peak in pyrolysis degradation of *S. sesban*. Significant differences were observed between the different leguminous species and their respective hemicellulose and cellulose degradation peaks.

#### 3.3.1. Py-GC/MS analysis at hemicellulose peak

For the degradation peak of hemicelluloses, which is around 300 °C, a very coincident amount of short-chain compounds is observed in all leguminous species, perhaps a little higher in the case of *C. proliferus* (19.12% instead of 16.89, 16.78, and 16.58% in case of *L. leucocephala*, *P. alba* and *S. sesban*, respectively) due to its condition as a shrub already mentioned, which makes it more vulnerable to thermochemical treatments. Acetyl substitutes for hemicelluloses are known to be a relevant source of acetic acid production during pyrolysis [54], therefore, its quantification is usually an indicator of acetyl groups, as can be seen, the only one that captures acetic acid is *C. proliferus*, which is associated with its superior content of acetyl groups that can be seen in Table 1. Some compounds stand out such as 2-hydroperoxyheptane in *L. leucocephala* (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, 5.76%) and *S. sesban* (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, 3.75%), ketones such as 1-hydroxypropan-2-one in the case of *C. proliferus* (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 5.15%) and *P. alba* (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 4.56%) or diethoxymethyl acetate (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) with influence on all of them. Another compound that is important in this peak is glutaraldehyde, a powerful cross-linking agent [55], which accounts for up to 9.62% to *P. alba*.

Regarding nitrogenous compounds, the only one that is significantly detected is sec-butyl nitrite with 6.76%, 2.13% and 7.01% in *L. leucocephala*, *P. alba* and *S. sesban*, respectively; not being detected in the *C. proliferus* where it breaks more easily. Furans, another interesting compound for the degradation of hemicelluloses and cellulose, were beginning to be obtained to a small extent in *C. proliferus* and *P. alba* in the form of furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 1.12% and 1.51%, respectively), the higher content of C<sub>5</sub> sugars in the form of xylan of the *C. proliferus* (Table 1) could be the cause of starting to detect furfural in the first degradation peak of the biomass [56]. The measurements of saccharides were not appreciable except in biomass with woodier characteristics with special attention to *P. alba* that already at this peak shows a quantity of 1,4:3,6-dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, 1.72%) and

3,4-altrosan (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, 2.02%).

With respect to the lignin derivatives, it can be seen that these are the compounds that have been retained to greater extent. These very high amounts of phenol-derived compounds (G, S and L units) in the volatile fraction from pyrolysis indicate that the groups remain intact, with hardly any secondary reactions typical of higher heating rates that substitute methyl groups for methoxy groups [57]. Lignin from hardwood (mostly composed of G and S units), typically counts with larger methoxy groups than in softwood (mostly composed of G units), though non-woody lignin like wheat straw has intermediate values [58]. In these early stages of degradation it is observed that the S units attract attention enormously, with much importance of the syringol itself and methoxyeugenol, while G units are found to a lesser extent, being dominated by more complex and heavier guaiacols like 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-enal (Ferulaldehyde) in the case of *L. leucocephala* and *S. sesban*, or 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-one (Guaiacylacetone) in the case of *C. proliferus* and *P. alba*. As for L units, 1-(3,5-dimethoxyphenyl)ethanone clearly appears as the main compound from pyrolysis of our leguminous species. Therefore, at the hemicelluloses peak, the necessary interaction has not yet occurred to break the cellulose and lignin structure properly. Some other aromatic and heavy compounds were also formed in all species as a result of the degradation of extractives and other reactions.

#### 3.3.2. Py-GC/MS analysis at cellulose peak

When leguminous biomasses were pyrolyzed at 360 °C approximately, the captured compounds showed a different behavior due to the decomposition of cellulose and a greater impact on lignin compared to the other compounds at 300 °C by increasing the reactivity of the system. The amount and variety of short-chain compounds derived from carbohydrates and phenols was significantly increased, especially in the case of *C. proliferus* in which up to 11 different compounds can be observed. Ketones can be highlighted as 1-hydroxypropan-2-one in the case of *L. leucocephala* (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 5.13%), 3-Methyl-3-buten-2-one in the case of *P. alba* (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O, 10.17%) or 3-methylcyclopentane-1,2-dione and 2-hydroxycyclopent-2-en-1-one in the case of *C. proliferus* (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 4.66% and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 3.33%, respectively), on the other hand, for *S. sesban*, compounds such as methyl isopropyl carbonate (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, 3.43%) are more important. These compounds are formed from the breakdown of sugar rings, mostly carbohydrates, in biomass [59]. For the maximum degradation of hemicellulose, high concentrations of glutaraldehyde were reached in all leguminous species with 13.756, 5.92% and 8.54% in the case of *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* and *S. sesban*, respectively.

The decrease in sec-butyl nitrite is due to the increase in reactivity that destroys it to lighter compounds that were not detected, although if it resists the conditions in the case of *S. sesban* (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, 7.85%). Furan compounds are dehydration products of carbohydrates and are formed in small amounts during pyrolysis [60]. In this research, the concentration of furans increases in cellulose peak mainly due to the total destruction of C<sub>5</sub> sugars and dehydration of some C<sub>6</sub> sugars, furfural grows in *C. proliferus* and *P. alba* up to 2.88% and 2.66% (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), respectively; 2,5-dimethylfuran ranks as the main furan compound in *L. leucocephala* (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O, 0.82%) also appearing in moderate concentration in *P. alba* (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O, 3.85%) and *C. proliferus* presents 2 H-furan-5-one (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 2.94%) up to a total of 8.03% furan content, the highest in conjunction with *P. alba* with 6.51%. No furan was observed in the gas samples from the *S. sesban* pyrolysis process, this is due to the lower C<sub>5</sub> content that we can see in Table 1, since furans contain 5 atoms of carbon obtained mostly by the conversion of a polymer constituted by a framework of pentoses [61].

Anhydrosugars and furans are products obtained from depolymerization of hemicelluloses and cellulose by breaking  $\beta$ -1,4-glycosidic bonds between monomer units followed by intramolecular rearrangement of its [6,61]. The amount of volatile sugars that are detected in the maximum degradation peak of cellulose is very remarkable.

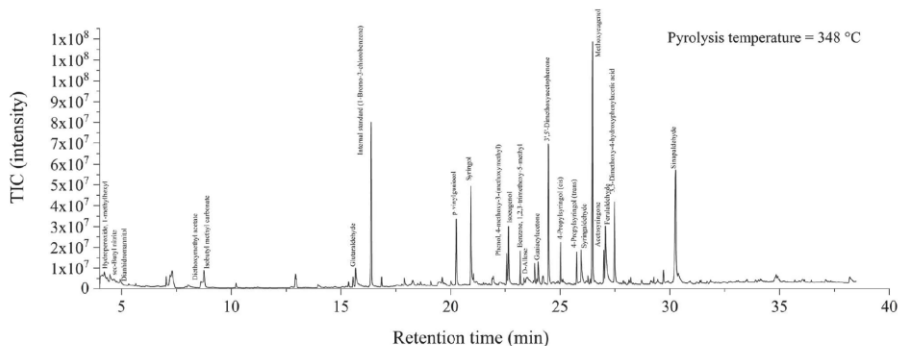
**Table 7**  
 Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) products of leguminous biomass at different degradation peak.

Compound name	L. leucocephala		C. proliferus		P. alba		S. sesban	
	300 °C	365 °C	300 °C	365 °C	325 °C	360 °C	305 °C	360 °C
<b>Carbohydrates-derived/ short chain compounds</b>								
Acetic acid	–	–	1.95	1.03	–	–	–	–
2-hydroperoxyheptane	5.76	0.69	–	–	0.00	6.73	3.75	1.42
Pentane-1,2,3,4-tetrol	1.69	0.00	–	–	–	–	1.14	0.00
1-hydroxypropan-2-one	0.00	5.13	5.15	0.00	4.46	0.00	–	–
3-methylbutanal	–	–	–	–	0.97	0.00	0.00	2.72
3-Methyl-3-buten-2-one	–	–	–	–	0.00	10.17	–	–
methyl 3-hydroxypropanoate	–	–	0.00	1.44	–	–	–	–
2,3-dihydroxypropanal (Glyceraldehyde)	1.03	0.00	–	–	0.41	0.00	–	–
3-methylhexa-2,4-diene	–	–	–	–	0.00	4.20	–	–
Propane-1,2,3-triol (Glycerin)	–	–	1.87	0.00	–	–	–	–
Diethoxymethyl acetate	2.25	1.40	2.73	2.72	1.25	2.35	2.26	1.47
Methyl isopropyl carbonate	5.09	0.00	–	–	–	–	3.03	3.43
1-Acetoxy-propan-2-one	–	–	0.00	1.97	–	–	–	–
1,1-dimethoxypropan-2-one	–	–	1.77	1.10	–	–	–	–
4-hydroxybutanoic acid	–	–	0.00	0.84	–	–	–	–
3-methylcyclopentane-1,2-dione	0.00	1.72	0.00	4.66	–	–	–	–
Butyl isobutyl carbonate	1.07	0.00	–	–	–	–	–	–
2-hydroxycyclopent-2-en-1-one	–	–	0.00	3.33	–	–	–	–
Pentanedial (Glutaraldehyde)	0.00	13.00	5.65	7.56	9.62	5.92	6.40	8.54
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	0.00	0.72	0.00	1.89	–	–	–	–
2-Propenyl butanoate (Butyric acid)	0.00	8.27	–	–	–	–	0.00	2.35
3-methyl-6-oxo-2-hexenyl acetate	–	–	0.00	1.00	–	–	–	–
<i>Sub-total</i>	16.89	30.93	19.12	27.54	16.71	29.37	16.58	19.93
<b>Nitrogen compounds</b>								
sec-Butyl nitrite	6.76	2.47	–	–	2.13	0.00	7.01	7.85
<b>Furans compounds</b>								
2,5-dimethylfuran	0.00	0.82	–	–	0.00	3.85	–	–
Furan-2-carbaldehyde (Furfural)	–	–	1.12	2.88	1.51	2.66	–	–
Furan-2-ylmethanol (Furfuryl alcohol)	0.00	0.09	0.00	2.21	–	–	–	–
2-H-furan-5-one	–	–	0.00	2.94	–	–	–	–
<i>Sub-total</i>	0.00	0.91	1.12	8.03	1.51	6.51	–	–
<b>Saccharides compounds</b>								
Bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diol	0.00	0.19	0.00	0.29	–	–	–	–
1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose	0.00	2.22	0.00	1.66	1.72	2.56	–	–
3,4-Anhydro-D-galactosan	0.00	0.44	–	–	0.41	0.57	0.00	1.68
2,3-Anhydro-D-mannosan	0.00	0.71	–	–	0.00	1.00	0.00	0.35
2,3-Anhydro-D-galactosan	0.00	1.54	–	–	–	–	0.00	0.44
1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose (Levoglucosan)	–	–	–	–	0.00	4.73	0.00	1.32
3,4-Altrosan	–	–	0.00	2.91	2.02	8.68	0.37	3.16
D-Allose	–	–	0.00	4.99	0.46	13.94	0.49	6.89
<i>Sub-total</i>	0.00	5.10	0.00	9.85	4.61	31.48	0.86	13.84
<b>Lignin-derived compounds</b>								
<b>Guaiacol units (G)</b>								
2-methoxyphenol (Guaiacol)	0.00	1.85	0.83	2.20	1.07	1.54	1.21	1.44
2-methoxy-4-methylphenol (Creosol)	0.00	1.72	0.67	1.80	0.72	1.19	1.01	1.13
2-Methoxy-4-vinylphenol (p-vinylguaiacol)	2.08	6.10	2.62	6.31	3.52	0.00	–	–
4-ethyl-2-methoxyphenol	0.00	1.58	0.71	1.81	0.70	1.14	0.29	1.19
2-methoxy-5-(1-propenyl)phenol (Isochavibetol)	0.00	0.38	0.00	1.02	0.39	0.00	–	–
2-methoxy-3-(2-propenyl)phenol (Eugenol)	0.37	0.42	–	–	0.49	0.00	0.42	0.27
4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (Vanillin)	3.16	1.36	–	–	2.34	0.00	–	–
2-methoxy-4-(1-propenyl)phenol (Isoeugenol)	4.29	3.34	3.76	1.51	4.79	1.40	4.21	1.95
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanone (Apocynin)	0.00	1.52	0.00	1.05	1.61	0.00	–	–
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-2-one (Guaiacylacetone)	5.11	4.08	3.82	0.00	5.38	0.00	4.00	2.19
3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-enal (Ferulaldehyde)	9.69	1.01	3.11	0.53	1.93	0.00	3.43	0.00
3-(5-formyl-2-hydroxy-3-methoxyphenyl) - 4-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde (Divanillin)	–	–	1.18	0.00	–	–	–	–
<i>Sub-total</i>	24.70	23.36	16.70	16.23	22.94	5.27	14.57	8.17
<b>Syringol units (S)</b>								
2,6-dimethoxyphenol (Syringol)	7.83	4.87	4.89	4.07	6.55	5.53	7.85	10.31
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)phenol (Methoxyeugenol)	7.72	0.98	5.84	2.42	6.69	1.30	8.34	5.20
4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde (Syringaldehyde)	3.72	1.34	3.51	1.87	3.16	0.00	4.03	1.13
2,6-dimethoxy-4-[(Z)-prop-1-enyl]phenol	1.10	0.22	2.62	1.39	1.45	0.23	1.77	0.70
2,6-dimethoxy-4-[(E)-prop-1-enyl]phenol	0.75	0.19	2.20	1.77	1.08	0.17	1.44	0.67
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanone (Acetosyringone)	1.45	2.27	3.81	3.73	3.45	0.00	3.32	1.60
2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)acetic acid	7.88	4.61	7.42	1.86	7.00	1.28	9.49	5.83
3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde (Sinapaldehyde)	7.16	0.62	6.83	0.77	1.82	0.00	8.13	0.65
<i>Sub-total</i>	37.61	15.10	37.12	17.88	31.20	8.51	44.37	26.09
<b>Other lignin derivatives compounds (L)</b>								
4-methoxy-3-(methoxymethyl)phenol	2.57	4.51	3.11	2.32	2.72	3.49	2.96	5.99
1-(2,3,4-trihydroxyphenyl)ethanone (Gallacetophenone)	–	0.00	0.41	–	–	–	–	–
1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene	1.60	3.91	2.77	3.08	0.00	2.42	2.12	4.76
1-(3,5-dimethoxyphenyl)ethanone	5.62	5.36	6.76	3.35	6.25	2.67	7.83	7.84
1,2-Dimethoxy-4-(2-methoxyethyl)benzene	–	0.00	0.30	–	–	–	–	–

(continued on next page)

Table 7 (continued)

Compound name	<i>L. leucocephala</i>		<i>C. proliferus</i>		<i>P. alba</i>		<i>S. sesban</i>	
	300 °C	365 °C	300 °C	365 °C	325 °C	360 °C	305 °C	360 °C
(E)-3-(2-methoxy-5-methylphenyl)prop-2-enoic acid	0.00	0.25	0.00	0.82	-	-	0.42	0.00
5-tert-butylbenzene-1,2,3-triol	-	-	1.08	0.00	-	-	-	-
Methyl 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-hydroxyacetate	-	5.13	0.00	-	-	-	-	-
<i>Sub-total</i>	9.79	14.03	18.85	10.28	8.97	8.58	13.33	18.59
<b>Other cyclic and aromatics compounds</b>								
1,4:3,6-Dianhydro-D-mannitol	3.20	0.00	-	-	1.57	0.00	2.08	0.00
2,3-dihydro-1,4-dioxine	-	-	3.73	0.00	-	-	-	-
1-(2-methylendicyclopropyl)ethanone	-	-	-	0.00	1.04	-	-	-
Toluene	-	-	-	-	0.00	4.85	-	-
Phenol	-	-	0.00	1.85	-	-	-	-
3,3,5-trimethyl-2 H-pyran-6-one	-	0.00	0.25	-	-	-	-	-
2-cyclohexyl 2-ethylbutanoate	-	0.00	4.78	-	-	-	-	-
2,6,6-trimethylcyclohexene-1-carbaldehyde	0.00	0.44	-	-	-	-	-	-
4-propylcyclopent-4-ene-1,3-dione	-	0.00	0.33	-	-	-	-	-
9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-yl acetate	0.00	0.69	-	-	-	-	-	-
3-methylpentane-1,2-dione	-	-	-	0.55	0.00	0.00	1.03	-
<i>Sub-total</i>	3.20	0.69	3.73	7.65	2.12	5.89	2.08	1.03
<b>Other heavy compounds</b>								
Cyclohepta-1,3,5-triene	0.00	0.52	-	-	-	-	-	-
[6-acetyloxy-7-methyl-5-(2-oxopropoxy)-1,3-dioxepan-4-yl]methyl acetate	0.00	4.09	-	-	8.80	4.10	0.38	3.46
Dimethyl (2E,4E)-3,4-diethylhexa-2,4-dienedioate	-	-	-	-	0.00	0.69	-	-
3-(1-hydroxy-2-methylprop-2-enyl)-2,4,4-trimethylcyclohex-2-en-1-one	-	-	0.00	1.69	-	-	-	-
Methyl hexadecanoate (methyl palmitate)	0.46	0.00	-	-	0.00	0.21	0.14	0.12
L-(+)-Ascorbic acid	0.62	0.00	0.24	0.24	1.03	0.00	-	-
L-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	-	-	-	-	-	0.48	0.10	-
Ethyl 1,1-dimethyl-2,3-dihydroindene-4-carboxylate	0.00	0.34	-	-	-	-	-	-
3-hydroxy-3,4-bis[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methyl]oxolan-2-one (-)-Nortrachegenin	0.00	1.06	-	-	-	-	-	-
10-hydroxy-1,2,3-trimethoxy-6,7-dihydro-5 H-benzo[a]heptalen-9-one	-	-	1.57	0.00	-	-	-	-
Heptacosan-1-ol	-	-	0.36	0.29	-	-	-	-
2,3-dimethoxy-5,6-dihydrobenzo[b][1]benzoxepin-6-ol	0.00	1.75	0.83	0.00	-	-	0.13	0.00
Tetracosan-1-ol	-	-	0.22	0.00	-	-	-	-
<i>Sub-total</i>	1.08	7.42	3.22	2.56	9.83	4.31	1.13	4.37

Fig. 4. Representative pyrogram of *S. sesban*.

*L. leucocephala* has the lowest concentration among the species with only 5.19% standing out 1,4:3,6-dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose and 2,3-anhydro-D-galactosan. In particular, the yields of polysaccharides produced by *S. sesban*, and *P. alba* were significantly higher than those of other species of leguminous plants. The initial thermal decomposition of cellulose is the depolymerization of polymers to form various anhydrosugars derivatives, among which levoglucosan is the most prevalent and is affected by the cellulose source and condition [62]. The high levoglucosan content (1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose) of *S. sesban* and *P. alba* is the result of a very rich composition in C<sub>6</sub> sugars and its degradation [63], which agrees with the results of Table 1. With respect to the high D-allose and 3,4-altrosan contents in *C. proliferus*, *S. sesban* and above all *P. alba*, comment that its are typical products obtained

from the decomposition of mannan component in the biomass [64], which is part of the C<sub>6</sub> sugars, high content of this type of sugars in *S. sesban* and *P. alba* explains this fact. As it can be observed, wood such as *P. alba* are good candidates to produce interest yields of saccharides with high added value such as D-allose.

Finally, in the case of derivatives of the lignin fraction, a clear downward trend was observed in comparison with the peak of hemicelluloses. The heavier compounds in G, S and L units clearly break down to lighter phenolic products such as guaiacol, syringol, *p*-vinylguaiacol, methoxyeugenol or gallacetophenone. The variety of compounds derived of lignins in the case of *L. leucocephala* and *C. proliferus* is higher compared to the other species owing to the susceptibility to secondary reactions of less compact wood and the shrubby structure of

*C. proliferus*. It is also observed that the total concentration of these compounds is reduced in all leguminous species but in a very ostensible way in the case of *P. alba*, going from a total of 63.11–22.36% in the cellulose degradation peak, the others only reduced their presence by approximately 20%. The extensive breakdown of  $C_6$  sugars and the hardwood characteristic of *P. alba* making the lignin structure look less attacked at this point might be the cause.

#### 4. Conclusions

In this research, the kinetic characteristics of different species of leguminous pyrolysis process were identified by thermogravimetric analysis experiments coupled with isoconversional method of Kissinger-Akahira-Sunose. Three stages of degradation of biomass during pyrolysis are distinguished: stage I,  $\alpha = 0.15\text{--}0.35$ , decomposition extractives and hemicellulose; stage II,  $\alpha = 0.35\text{--}0.55$ , cellulose and lignin reaction zone; and stage III,  $\alpha = 0.55\text{--}0.90$ , representing the degradation of lignin and minerals. The reaction mechanisms in pyrolysis process have not been completely but, although the degradations of different components interact with each other, certain reaction zones can be appreciated. What is more, by means of the obtained activation energies, diverse thermodynamic parameters such as pre-exponential factor (A), the changes enthalpy ( $\Delta H$ ), free Gibbs energy ( $\Delta G$ ), and entropy ( $\Delta S$ ) have been calculated and discussed, contrasting the complexity of the leguminous pyrolysis process. The enthalpy changes and lower activation energies show that leguminous as *L. leucocephala* or *C. proliferus* require less energy to react in contrast to woody biomass such as *P. alba* or *S. sesban* that include a high amount of lignins in their composition, making the first two more suitable energetically in thermochemical treatments as pyrolysis.

Strong relationships between volatile compounds detected by Py-GC/MS method and their biomass composition have been established. Operating at low heating rates which it appears that secondary reactions are limited due to their low instability. Therefore, the reaction mechanisms between the volatile products and their components in each biomass can be well observed. The yields of the different products are consistent with the composition of every one of leguminous biomass even at each point of maximum degradation (hemicellulose and cellulose). All biomasses have the potential to produce a wide range of compounds assimilable to bio-oils, however, the amount of levoglucosan and *n*-allose in the pyrolysis of *P. alba* make this a potentially interesting leguminous.

#### CRedit authorship contribution statement

**Clemente-Castro:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Visualization. **A. Palma:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Visualization, Writing – original draft, Supervision. **M. Ruiz-Montoya:** Conceptualization, Investigation, Formal analysis, Funding acquisition, Supervision, Writing – review & editing. **I. Giráldez:** Methodology, Investigation, Data curation, Funding acquisition, Supervision, Writing – review & editing. **M.J. Díaz:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Supervision, Writing – review & editing, Project administration.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This study received financial support from Ministry of Economy and Competitiveness (Spain). National Programme for Research Aimed at

the Challenges of Society, CTQ2017-85251-C2-1-R. and the Regional Ministry of Innovation, Science and Enterprise, Government of the Junta de Andalucía (Spain). Operacional Programme FEDER Andalucía 2014-2020, Project UHU-1255540. Funding for open access charge: Universidad de Huelva / CBUA.

#### References

- [1] D. Schimel, B.B. Stephens, J.B. Fisher, Effect of increasing CO<sub>2</sub> on the terrestrial carbon cycle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112 (2015) 436–441, <https://doi.org/10.1073/pnas.1407302112>.
- [2] H.J. Huang, X.Z. Yuan, Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass, *Prog. Energy Combust. Sci.* 49 (2015) 59–80, <https://doi.org/10.1016/j.pecc.2015.01.003>.
- [3] V. Menon, M. Rao, Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 522–550, <https://doi.org/10.1016/j.pecc.2012.02.002>.
- [4] J.J. Cheng, G.R. Timilsina, Status and barriers of advanced biofuel technologies: a review, *Renew. Energy* 36 (2011) 3541–3549, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.04.031>.
- [5] Z. Anwar, M. Gulfranz, M. Irshad, Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 7 (2014) 163–173, <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>.
- [6] S. Zhao, Y. Luo, Multiscale modeling of lignocellulosic biomass thermochemical conversion technology: an overview on the state-of-the-art, *Energy Fuels* 34 (2020) 11867–11886, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02247>.
- [7] M.N. Uddin, K. Techato, J. Taweekun, M.M. Rahman, M.G. Rasul, T.M.I. Mahlia, S. M. Ashrafur, An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies, *Energies* 11 (2018), <https://doi.org/10.3390/en11131115>.
- [8] R. Wochesländler, R.J. Harper, S.R. Sochacki, P.R. Ward, C. Revell, Tagasaste (*Cytisus proliferus* Link.) reforestation as an option for carbon mitigation in dryland farming systems, *Ecol. Eng.* 97 (2016) 610–618, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.039>.
- [9] J. Payomhorm, K. Kangvansaichol, P. Deubroycharoen, P. Kuchonthara, N. Hinchiranan, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalytic deoxygenation for upgrading of Leucaena leucocephala-pyrolysis oil, *Bioresour. Technol.* 139 (2013) 128–135, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.023>.
- [10] J.M. Loaiza, F. López, M.T. García, J.C. García, M.J. Díaz, Biomass valorization by using a sequence of acid hydrolysis and pyrolysis processes. application to Leucaena leucocephala, *Fuel* 203 (2017) 393–402, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.135>.
- [11] O. Iglesias, R. Rivas, P. García-Fraile, A. Abril, P.F. Mateos, E. Martínez-Molina, E. Velázquez, Genetic characterization of fast-growing rhizobia able to nodulate *Prosopis alba* in North Spain, *FEMS Microbiol. Lett.* 277 (2007) 210–216, <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.00968.x>.
- [12] F. Kwesiga, R. Coe, The effect of short rotation *Sesbania sesban* planted fallows on maize yield, *Ecol. Manag.* 64 (1994) 199–208, [https://doi.org/10.1016/0378-1127\(94\)90204-1](https://doi.org/10.1016/0378-1127(94)90204-1).
- [13] A. Alfaro, F. López, A. Pérez, J.C. García, A. Rodríguez, Integral valorization of tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) under hydrothermal and pulp processing, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7635–7640, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.059>.
- [14] A. Anca-Couce, C. Tsekos, S. Retschitzegger, F. Zimbaridi, A. Funke, S. Banks, T. Kraia, P. Marques, R. Scharler, W. de Jong, N. Kienzl, Biomass pyrolysis TGA assessment with an international round robin, *Fuel* 276 (2020), 118002, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118002>.
- [15] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, Q. Zhang, Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods, *Energy Convers. Manag.* 89 (2015) 251–259, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>.
- [16] L. Luo, X. Guo, Z. Zhang, M. Chai, M.M. Rahman, X. Zhang, J. Cai, Insight into pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass: isoconversional kinetic analysis by the modified friedman method, *Energy Fuels* 34 (2020) 4874–4881, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02075>.
- [17] J. Cai, D. Xu, Z. Dong, X. Yu, Y. Yang, S.W. Banks, A.V. Bridgewater, Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk, *Renew. Sustain. Energy Res.* 82 (2018) 2705–2715, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>.
- [18] X. Yang, R. Zhang, J. Fu, S. Geng, J.J. Cheng, Y. Sun, Pyrolysis kinetic and product analysis of different microalgal biomass by distributed activation energy model and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *Bioresour. Technol.* 163 (2014) 335–342, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.040>.
- [19] F. Nsafu, F.X. Collard, M. Carrier, J.F. Görgens, J.H. Knoetze, Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis-thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry method, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 116 (2015) 86–95, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.002>.
- [20] M.Z. Zayed, S.M.A. Sallam, N.D. Shetta, Review article on leucaena leucocephala as one of the miracle timber trees, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 10 (2018) 1, <https://doi.org/10.22159/ijpps.20181011.18255>.
- [21] J. Donate-Correa, M. León-Barríos, R. Pérez-Galdón, Screening for plant growth-promoting rhizobacteria in *Chamaecytisus proliferus* (tagasaste), a forage tree-shrub legume endemic to the Canary Islands, *Plant Soil* 204 2661 (266) (2005) 261–272, <https://doi.org/10.1007/s11104-005-0754-5>.

- [22] A.B. Cisneros, J.G. Moglia, Prosopis alba, alternativa sustentable para zonas áridas y semiáridas, Los Bosques Actuales Del Chaco Semiárido Argentino Ecoanatomía y Biodivers, Una Mirada Posit. (2017) 231–248.
- [23] F.R. Kwesiga, S. Franzel, F. Place, D. Phiri, C.P. Simwanza, Sesbania sesban improved fallows in eastern Zambia: their inception, development and farmer enthusiasm, *Agrofor. Syst.* 1999 47 (471) (1999) 49–66, <https://doi.org/10.1023/A:1006256323647>.
- [24] J. Walkinshaw, P. Properties, *Sampl. Prep. wood Anal. (Propos. Revis. T 257 cm-02 a Stand. Pract. )* (2012).
- [25] K.K. Moisture, Volatile matter, ash, and fixed carbon determination in coke. application note. instrument: TGA801, and reproduction 06 (2008) 2–3.
- [26] T-204, Solvent extractives of wood and pulp, *Tappi Test. Methods T-204 cm 0* (2007).
- [27] T-249, Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatograph, *Tappi Test. Methods T 257 cm 8* (1985).
- [28] C.M. Guldberg, P. Waage, Ueber die chemische Affinität. § 1. Einleitung, *J. Für Prakt. Chem.* 19 (1879) 69–114, <https://doi.org/10.1002/prac.18790190111>.
- [29] S. Arrhenius, Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, *Z. Für Phys. Chem.* 40 (1889) 226–248, <https://doi.org/10.1515/ZPCH-1889-0416>.
- [30] OzawaTakeo, A.N. Method Anal. Thermogravim. Data 38 (2006) 1881–1886, <https://doi.org/10.1246/BCSJ.38.1881>.
- [31] A.W. COATS, J.P. REDFERN, Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nat* 1964 201 (2014914) (1964) 68–69, <https://doi.org/10.1038/201068a0>.
- [32] A.A.D. Maia, L.C. de Morais, Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel, *Bioresour. Technol.* 204 (2016) 157–163, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.055>.
- [33] X. Yuan, T. He, H. Cao, Q. Yuan, Cattle manure pyrolysis process: kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods, *Renew. Energy* 107 (2017) 489–496, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.026>.
- [34] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, A. Gómez-Barea, Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 611–630, <https://doi.org/10.1016/j.peecs.2011.01.001>.
- [35] M. Fodil Cherif, D. Trache, N. Brosse, F. Benalouche, A.F. Tarchoun, Comparison of the physicochemical properties and thermal stability of organosolv and kraft lignins from hardwood and softwood biomass for their potential valorization, *Waste Biomass.-Valoriz.* 11 (2020) 6541–6553, <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00955-0>.
- [36] L. Jiménez, A. Pérez, M.J. de la Torre, A. Moral, L. Serrano, Characterization of vine shoots, cotton stalks, *Leucaena leucocephala* and *Chamaecytisus proliferus*, and of their ethyleneglycol pulps, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3487–3490, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.009>.
- [37] M.J. Díaz, R. Yañez, A. García Barneto, J.E. Martín Alfonso, M.J. Feria, R. Tapias, M. Fernández, Variations in production and oligomers content obtained under hydrothermal treatment among five fast-growing species, *Open Agric. J.* 4 (2014) 87–92, <https://doi.org/10.2174/1874331501094010087>.
- [38] V. Kothiyal, A. Raturi, A. Kaler, S. Naitihani, Klason lignin estimation in *Leucaena leucocephala* by near infrared spectroscopy for selection of superior material for pulp and paper, *J. Indian Acad. Wood Sci.* 9 (2012) 105–114, <https://doi.org/10.1007/s13196-012-0078-z>.
- [39] B. Hu, W.L. Xie, H. Li, K. Li, Q. Lu, Y.P. Yang, On the mechanism of xylan pyrolysis by combined experimental and computational approaches, *Proc. Combust. Inst.* 38 (2021) 4215–4223, <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.172>.
- [40] L.A. Donaldson, Lignification and lignin topochemistry - an ultrastructural view, *Phytochemistry* 57 (2001) 859–873, [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(01\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(01)00049-8).
- [41] S.S. Kim, A. Shenoy, F.A. Agblevor, Thermogravimetric and kinetic study of Pinyon pine in the various gases, *Bioresour. Technol.* 156 (2014) 297–302, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.066>.
- [42] T. Sebjo-Puñal, S. Naya, J. López-Beceiro, J. Tarfo-Saavedra, R. Artiaga, Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 1163–1167, <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2133-1>.
- [43] Y.C. Lin, J. Cho, G.A. Tompsett, P.R. Westmoreland, G.W. Huber, Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7–20107, <https://doi.org/10.1021/jp906702p>.
- [44] P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado, Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: the case of cellulose pyrolysis, *Thermochim. Acta* 552 (2013) 54–59, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>.
- [45] M.E. SantosMiranda, C. Marcella, C.A. Rodríguez, H.M. Wilhelm, M. R. Sierakowski, T.M. BelleBresolin, R. Alves de Freitas, I. The role of N-carboxymethylation of chitosan in the thermal stability and dynamic, *Polym. Int* 55 (2006) 961–969, <https://doi.org/10.1002/pi>.
- [46] B.L.F. Chin, S. Yusup, A. Al Shoaibi, P. Kannan, C. Srinivasakannan, S.A. Sulaiman, Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene, *Energy Convers. Manag.* 87 (2014) 746–753, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.043>.
- [47] T. Zhang, X. Li, X. Qiao, M. Zheng, L. Guo, W. Song, W. Lin, Initial mechanisms for an overall behavior of lignin pyrolysis through large-scale reaxFF molecular dynamics simulations, *Energy Fuels* 30 (2016) 3140–3150, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00247>.
- [48] J.Y. Yeo, B.L.F. Chin, J.K. Tan, Y.S. Loh, Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics, *J. Energy Inst.* 92 (2019) 27–37, <https://doi.org/10.1016/j.joel.2017.12.003>.
- [49] M. Carrier, A. Lopinnet-Serani, D. Denux, J.M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansel, C. Aymonier, Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Bioresour. Technol.* 35 (2011) 298–307, <https://doi.org/10.1016/j.biombiote.2010.08.067>.
- [50] C.M. Santos, J. Dweck, R.S. Viotto, A.H. Rosa, L.C. de Morais, Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents, *Bioresour. Technol.* 196 (2015) 469–479, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.114>.
- [51] Y. Xu, B. Chen, Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 146 (2013) 485–493, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.086>.
- [52] S.G. Turmanova, S.D. Genieva, A.S. Dimitrova, L.T. Vlaev, Non-isothermal degradation kinetics of filled with rise husk ash polypropylene composites, *Express Polym. Lett.* 2 (2008) 133–146, <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.18>.
- [53] Y.S. Kim, Y.S. Kim, S.H. Kim, Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5313–5317, <https://doi.org/10.1021/es101163e>.
- [54] S. Wang, B. Ru, H. Lin, W. Sun, Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods, *Fuel* 150 (2015) 243–251, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>.
- [55] S. Deng, Y.P. Ting, Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb(II) and Ni(II), *Water Res* 39 (2005) 2167–2177, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.033>.
- [56] Y. Luo, Z. Li, X. Li, X. Liu, J. Fan, J.H. Clark, C. Hu, The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: a review, *Catal. Today* 319 (2019) 14–24, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>.
- [57] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Secondary reactions of lignin-derived primary tar components, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 83 (2008) 78–87, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.06.003>.
- [58] D.R. Naron, F.X. Collard, L. Thyoda, J.F. Görgens, Characterisation of lignins from different sources by appropriate analytical methods: introducing thermogravimetric analysis-thermal desorption-gas chromatography-mass spectroscopy, *Ind. Crops Prod.* 101 (2017) 61–74, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.041>.
- [59] S. Wang, B. Ru, G. Dai, H. Lin, L. Zhang, Influence mechanism of torrefaction on softwood pyrolysis based on structural analysis and kinetic modeling, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 16428–16435, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.082>.
- [60] Q. Lu, W.M. Xiong, W.Z. Li, Q.X. Guo, X.F. Zhu, Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: a promising method for obtaining high yield of light furan compounds, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 4871–4876, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.068>.
- [61] F.X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 594–608, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>.
- [62] D.K. Shen, S. Gu, The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6496–6504, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>.
- [63] J. Li, X. Bai, Y. Fang, Y. Chen, X. Wang, H. Chen, H. Yang, Comprehensive mechanism of initial stage for lignin pyrolysis, *Combust. Flame* 215 (2020) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.01.016>.
- [64] T.A. Ngo, J. Kim, S.S. Kim, Fast pyrolysis of palm kernel cake using a fluidized bed reactor: Design of experiment and characteristics of bio-oil, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 137–143, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.015>.



Contents lists available at ScienceDirect

Heliyon

journal homepage: [www.cell.com/heliyon](http://www.cell.com/heliyon)

## Comparative study of the combustion, pyrolysis and gasification processes of *Leucaena leucocephala*: Kinetics and gases obtained

S. Clemente-Castro<sup>a</sup>, A. Palma<sup>a,\*</sup>, M. Ruiz-Montoya<sup>a</sup>, I. Giráldez<sup>b</sup>, M.J. Díaz<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Physical Chemistry and Materials Science. Pro<sup>2</sup>TecS – Product Technology and Chemical Processes Research Centre. University of Huelva, Campus “El Carmen”, Spain

<sup>b</sup> Department of Chemistry “Prof. José Carlos Vilchez Martín”. Pro<sup>2</sup>TecS – Product Technology and Chemical Processes Research Centre. University of Huelva, Campus “El Carmen”, Spain

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Leguminous  
Biofuel  
Pyrolysis  
Gasification  
DAEM method  
TD-GC/MS

### ABSTRACT

*Leucaena leucocephala* is a fast-growing leguminous biomass with great energetical and value-added chemical compounds potential (saccharides, biogas, bio-oil, etc.). Using the thermogravimetric and derivative thermogravimetric curves, the different trends followed by *L. leucocephala* during pyrolysis, 0.25 equivalence ratio (ER) of gasification, 0.50 equivalence ratio of gasification and combustion were analyzed, and the activation energies were obtained by Distributed Activation Energy Model (DAEM) method. Gas samples were collected through adsorption tubes during the gasification at 0.25 ER and 0.50 ER to observe the distribution of the main chemical products in this process by gas chromatography/mass spectrometry and were compared with pyrolysis products. It was found that small amounts of oxygen have changes in the kinetics of the process, leading to significant decreases in the activation energy at the beginning of the degradation of components such as cellulose (from 170 to 135 kJ mol<sup>-1</sup> at 0.25 conversion at 0.50 ER gasification). The activation energy of lignin disintegration was also reduced (342 kJ mol<sup>-1</sup>), assimilating the beginnings of gasification processes such as the Boudouard reaction. 0.50 ER gasification is potentially an interesting process to obtain quality bio-oil, since a large amount of hexane is detected (44.96%), and value-added oxygenated intermediates such as alcohols and glycols. Gasification at 0.25 ER, on the other hand, is much more similar to pyrolysis, obtaining a wide variety of short-chain compounds resulting from the disintegration of the main lignocellulosic components, especially ketones such as 1-hydroxypropan-2-one (19.48%), and notable amount of furans and anhydrosugars like d-allose (5.50%).

### 1. Introduction

It is estimated that the human industrial activity has increased global temperature by around 0.2 °C per decade, which in 2017 was between 0.8 and 1.2 °C, over pre-industrial revolution levels. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) demonstrated that even fulfilling the current promises of the Paris agreement, the temperature will continue to rise with severe consequences for ecosystems and the lives of people [1]. The need to drastically reduce the emission of greenhouse gases is fully accepted, reducing 25% in 2030 would be below 2 °C pre-industrial, but the ultimate goal is net zero emissions. To achieve this goal, a change in society must be

\* Corresponding author. Department of Chemical Engineering, Physical Chemistry and Materials Science. Pro<sup>2</sup>TecS – Product Technology and Chemical Processes Research Centre. University of Huelva, Spain.

E-mail address: [alberto.palma@dq.uhu.es](mailto:alberto.palma@dq.uhu.es) (A. Palma).

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17943>

Received 27 March 2023; Received in revised form 27 June 2023; Accepted 3 July 2023

Available online 6 July 2023

2405-8440/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

proposed, especially in the energy sector, which continues to be supplied mostly by fossil fuels, although it is already turning to innovate to develop an increasingly clean sector [2]. One of the routes with the most potential to generate energy in a sustainable system is the use of biomass as a substitute for traditional fossil fuels. Even though the sustainability of the consumption of first-generation biomass (traditional crops) is highly criticized due to problems of deforestation, abusive use of water and pollution [3], second-generation biomass (forestry, agricultural and urban organic fraction or industrial waste) has a good availability of feedstock with a very low carbon impact and sulfur content [4]. The energy potential of second-generation biomass is high and could represent a significant fraction in the global energy mix, which is estimated that it was 53 EJ for the year 2018 [5].

The use of biomass directly as biofuel presents serious complications being its high humidity, oxygen content, low calorific value and high variable in composition and properties, some of the major issues [6]. However, the application of thermochemical treatments to convert biomass into products that are easier to process is an appropriate path to avoid this awkwardness. The goal of thermochemical treatments of biomass is to minimize unwanted by-products by optimizing process parameters [7]. Heat and specific chemical alterations are applied to biomass to generate biofuels with a higher quality and energy density than the direct use of biomass itself [8]. The main thermochemical processes to convert biomass into quality biofuels are torrefaction, combustion, pyrolysis and gasification [9]. Torrefaction is a process that concerns a moderate pyrolysis of biomass at not excessive temperature (200–300 °C) which partly degrades the lignocellulosic components while removing water and some more susceptible volatile organic compounds, generating a biochar similar to fuel coal [10]. Pyrolysis is a high temperature process (250–600 °C) under inert conditions that allows biomass to be converted into three fractions: bio-liquid, biochar and biogas, which can be used to produce energy including derivate products of the chemical industry [11]. Heat and electricity are the result of the combustion of biomass, the most widespread thermochemical process in the industry, although the large amount of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in real process must be considered, there are even studies that indicate that carbon dioxide debt could be highly dependent on the relationship between burning and reforestation intensity [12]. Gasification is an emerging thermochemical process that operates in the presence of an oxidating atmosphere to produce synthesis gas (CO + H<sub>2</sub>) and far fewer dangerous products such as particles, mercury, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub>, among many others [13]. The parameter that most influences the gasification process is the equivalence ratio (ER) defined as the relationship between the oxygen or air that is fed to the process and that necessary for the complete oxidation of the matter, normally industrial gasifiers feed oxygen between 0.1 ER and 0.5 ER to control the quality of the generated gas [14]. An alternative that is spreading and that improves the nature of bio-oil overcoming various barriers in traditional treatments is the application of co-thermochemical conversions of lignocellulosic materials and fossil feedstocks [15].

Owing to the intricacy of the thermochemical processes of biomass conversion, it is hard to define the kinetics of these reactions and anticipate the formation of bioproducts adequately, therefore, designing and optimizing these processes is an arduous task [16]. A very useful tool for the research and understanding of the kinetic behaviour of these processes is thermogravimetric analysis (TGA) which the loss of mass during the increase in temperature due to the decomposition processes is measured. There are numerous kinetic models to use the numerical data obtained by TGA as model-fit or model-free, however, although these models have been contrasted for highly heterogeneous reactions, kinetic models, among those which attract attention the activation energy distribution model (DAEM) to study biomass kinetic parameters, are comparatively better [17]. In DAEM approach, it is considered that distinct first-order reactions with an irreversible component are occurring concurrently during the thermal process of sample destruction in consequence it is a method that is closer to reality since it does not consider a single first-order reaction like typical kinetic methods [18]. These considerations are very useful when studying different thermochemical processes as in this study, and it is the reason why the distributed activation energy model (DAEM) method is used for kinetic analysis.

Regarding biomass, in recent years, leguminous have gained relevance as an environmentally friendly alternative to typical fast-growing biomasses such as eucalyptus, willow or poplar by virtue of its great capacity for nitrogen fixation, recovery of contaminated soils and reforestation without absorbing so many water resources and care. As the most representative leguminous, this study chose *Leucaena leucocephala*, a fast-growing tree native to Mexico that was introduced in other areas of the world mainly Australia as an agroforestry crop for fodder, fuel and timber requirements [19]. This leguminous stimulates nitrogen fixation in consequence of synergies with bacterial microorganisms of the variety Rhizobium. In areas where the vegetarian does not grow or very little due to the poor conditions of metals in the soil, *L. leucocephala* has been used as revegetation biomass with good results [20,21].

Thermal desorption combined to gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC/MS) is a frequently procedure for the inquiry of organic volatiles compounds from gaseous samples [22]. Therefore, GC/MS is used to analyze the gas products which can avoid secondary reactions between products highly reactive [23]. Likewise, the reactions mechanisms of pyrolysis-derived products such as char with CO<sub>2</sub> gasification treatments were studied by TG-FTIR-GC-MS [24].

The aims of the article are to compare three thermal treatments (pyrolysis, gasification and combustion) of *Leucaena leucocephala*, a common leguminous biomass, from the kinetic perspective with the help of thermogravimetric analysis (TGA). The DAEM kinetic method has been employed to accurately calculate kinetic parameters. Gasification of *L. leucocephala* was conducted using 0.25 and 0.50 equivalence ratios of stoichiometric oxygen to identify key compounds and evaluate the potential of industrial products. These equivalence ratios are within the range of operation for industrial gasifiers.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Samples preparation and analysis

*L. leucocephala* samples were obtained from a specific crop in Campus La Rabida cultivated by the agroforestry group of the University of Huelva (Huelva, Spain). The harvested wood was stored and soon after reduced its moisture content to less than 8 wt%

and then chopped to pieces between 2 cm × 0.5 cm. The fragments of woody, branches and twigs were separated from leaves and non-woody components previously to crush in a hammer mill to chips with a particle diameter of 0.5–5 mm according to standard Tappi T-257 [25], which was the particle size of the thermogravimetric experiment.

The ultimate analysis of *L. leucocephala* was carried out applying the CHN method described in the ASTM D5373-02 method. The elementary distribution of carbon, oxygen, hydrogen, nitrogen and sulfur in the biomass was 47.3, 41.6, 6.1, 1.9 and 0.1% respectively, determined by the Higher Council of Scientific Research (CSIC) of Seville using an elemental analyzer (Leco TruSpec CHN) and Eltra Helios CHS (University of Huelva). The empirical formula of *L. leucocephala* is CH<sub>1.548</sub>O<sub>0.661</sub>N<sub>0.034</sub>S<sub>0.001</sub>. Regarding lignocellulosic analysis, samples of *L. leucocephala* were exposed to quantitative acid hydrolysis with 72% sulfuric acid following TAPPI T-249 cm-85 [26], solid residue was recovered to measure Klason lignin resulted in 22.7%. The chemical components of *L. leucocephala* divided into carbohydrates, predominantly C<sub>6</sub> and C<sub>5</sub> sugars representing cellulose and hemicellulose; extractives; and acetyl groups, were measured by high-precision liquid chromatography (HPLC) in hydrolysates obtaining 37.1, 18.4, 1.9 and 2.1%, respectively for the aforementioned compounds. The proximate analysis was carried out using a thermogravimetric analyzer following ASTM E870-82, subjecting the wood samples to pyrolysis to determine their volatile content and combustion for the ashes. Both analyses give moisture and, finally, fixed carbon was calculated by difference. The moisture of the samples was 7.03% and the volatile material, ash content and fixed carbon were 81.67%, 1.99% and 16.34% correspondingly, the latter measured on a dry basic and all this by thermogravimetry (Mettler Toledo thermogravimetry analyzer/DSC1 STARE system).

## 2.2. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric experiments applied to each of the thermochemical treatments were carried out in Mettler Toledo thermogravimetry analyzer/DSC1 STARE System. The thermogravimetric system has been previously calibrated (25–1100 °C) according to ASTM E1582-00 (Standard Practice for Calibration of Temperature Scale for Thermogravimetry). The samples of ground and well homogenized *L. leucocephala* were divided into the different alumina crucibles. The thermogravimetry equipment consists of a very high precision microbalance, an oven, thermocouples and a gas insertion system connected to a gas controller (GC 200 Mettler Toledo). In addition, the samples are automatically introduced into the oven by means of a robot.

The equivalence ratio (ER) represents the current air-biomass ratio with respect to stoichiometry and plays a key role in biomass gasification. It is probably the most crucial operating parameter for allothermal processes, since it strongly affects the composition of the gas, including tar, and its calorific value [27]. Values close to 0 correspond to pyrolysis conditions, while values equal to or greater than 1 indicate combustion conditions. Values around 0.25–0.35 appear to maximize carbon conversion and are therefore used in large-scale commercial gasification plants.

It can be expressed both as a function of the fuel air ratio and directly as oxygen as an oxidant. In the present study it has been calculated with the equivalence ratio as a function of oxygen (Eq. (1)) [28].

$$ER = \frac{\left[ \frac{m_{fuel}}{m_{oxygen}} \right]}{\left[ \frac{m_{fuel}}{m_{oxygen}} \right]_{st}} \quad (1)$$

in the pyrolysis, nitrogen was used as inert gas to avoid any type of secondary reaction. In the case of combustion, pure oxygen was used to ensure a more efficient oxidation reaction. And finally, for 0.25 ER and 0.50 ER gasification treatments, standard nitrogen mixtures purchased from Linde were used with substoichiometric amounts of oxygen (0.025 and 0.075 wt% in oxygen) previously calculated with the help of the elemental analysis of *L. leucocephala*. These ratios between the oxygen supplied and the biomass were chosen based on previous studies on the effect of the equivalence ratio, in which it was found that between 0.2 and 0.3 the best conversions are achieved in industrial gasifiers with a high-energy syngas product [29]. For this reason, 0.25 ER was taken as a value close to these optimums and 0.50 ER as a somewhat higher value to observe changes in kinetics and products.

Each of the sample thermochemical experiments was divided into three phases: (i) sample heating from 25 to 105 °C with an inert gas flow rate of 30 mL min<sup>-1</sup> acting as a nitrogen sweep at a heating rate of 15 °C min<sup>-1</sup>; (ii) kept of the temperature at 105 °C for 5 min maintaining the flow and atmosphere of the first step to ensure the loss of all the moisture in the sample; (iii) heating from 105 to 800 °C, under various heating rates (5, 10, 15, 20 and 25 °C min<sup>-1</sup>) using the gas atmosphere corresponding to the desired process mentioned in the previous paragraph developing with flows of 30, 15 and 10 mL min<sup>-1</sup> for pyrolysis, gasification and combustion, accordingly. The initial sample mass was in all cases approximately 10 mg and the experiments were performed in triplicate recorded the average values.

## 2.3. Analytical method

The DAEM method has been used to evaluate the behaviour in the pyrolysis of fossil fuels, thermal degradation of activated carbon and other complex reaction systems [30]. Some recent studies already validate the DAEM for biomass and estimated activation energies distribution of waste biomass or components thereof such as xylan and cellulose [31,32].

The DAEM is based on two assumptions: the first, a considerable amount of parallel, independent, reactions of order 1, 2 or nth with particular activation energies occur in the decomposition mechanism, and in second place, these activation energies are expressed by a continuous distribution function f(E<sub>a</sub>) [33]. Combustion, 0.25 ER gasification, 0.50 ER gasification and pyrolysis of different component of *L. leucocephala* (mainly hemicellulose, cellulose and lignin) involves many complex reactions. Therefore, it is not

accurate enough to describe thermochemical processes with a single reaction and, accordingly, DAEM method is very suitable in this study [34].

When using the DAEM method to test biomass degradation, the changes in volatile compounds, V, against time, t, are given by Eq. (2) [35]:

$$1 - V / V^* = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/(RT)} dT\right) f(E_a) dE_a \tag{2}$$

in whose equation V\* is the initial volatile content, therefore, the ratio V/V\* denotes the degree of conversion of the fuel, β is the heat rate, E<sub>a</sub> is the activation energy, f(E<sub>a</sub>) is a distribution curve that represents the different activation energies of the reactions, and k<sub>0</sub> is the frequency factor of the respective activation energy. Eq. (2) can be simplified to Eq. (3) [36]:

$$V / V^* = 1 - \int_{E_i}^\infty f(E_a) dE_a = \int_0^{E_i} f(E_a) dE_a \tag{3}$$

The f(E<sub>a</sub>) is the normalized distributed curve of the activation energy describing the contrasts between many reactions and k<sub>0</sub> of each of these energies. Considering this simple model, the Arrhenius equation can be represented like this [37]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a}\right) + 0.6075 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \tag{4}$$

Using Eq. (4), we can estimate activation energy through the Arrhenius equation of ln(β/T<sup>2</sup>) vs. 1/T at the elected V/V\* for different β value. Activation energies can be determined at different V/V\* stages from the Arrhenius plots [38].

2.4. Volatile analysis by gasification thermal desorption GC-MS)

Gas samples were collected at the outlet of the small furnace of the thermogravimetric analyzer in the gasification processes at 0.25 ER and 0.50 ER at the temperatures which *L. leucocephala* suffered more pronounced degradation. 100 mg of TenaxR TA (117–149 μm acquired from Supelco, Bellefonte, Pennsylvania, US) prepacked in glassy frit thermal desorption (TD) tubes supplied by the same

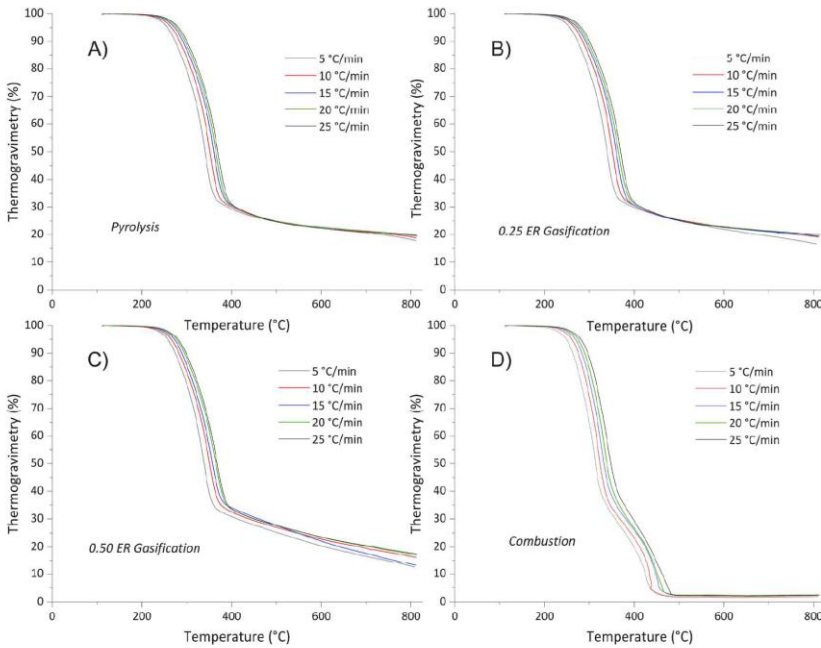


Fig. 1. Thermogravimetry curves (TGA) of different thermochemical treatments (A) Pyrolysis, B) 0.25 ER Gasification, C) 0.50 ER Gasification and D) Combustion) applied to *L. leucocephala*.

producer (outside diameter: 6.35 mm; tube extension: 88.9 mm) and silanized glass wool, were used. Gas samples were collected for 30 s.

Tenax tube were conditioned prior to use by flushing with  $50 \text{ mL min}^{-1}$  to Helium gas at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  for 15 min, after they were closed with steel plugs to prevent contamination.

TD tubes were placed into the TD autosampler to TD/GC-MS (GCMS-QP6030 Ultra, Shimadzu, Japan) for analysis. Volatile organic compounds (VOCs) were removed from a tube in the thermal desorption module (Shimadzu Thermal Desorption System TD-20, Tokyo, Japan) at  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  for a period of 10 min using helium as carrier gas at  $50 \text{ mL/min}$ . Then, the analytes were trapped into Tenax cold trap at  $-16 \text{ }^\circ\text{C}$  and rapidly desorbed at  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  during 3 min. The analytes were concentrated into head of the GC column HP-5 MS (length: 60 m, inner diameter 0.25 mm, film thickness:  $0.25 \mu\text{m}$ , GC tubing: fused silica, J&W GC columns, Agilent Technologies, Santa Clara, California, US). The oven temperature program was as follows:  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  during 10 min, increased to at  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $1 \text{ mL/min}$  was the flow rate of helium as carrier gas chosen in the analytical column (40, split ratio).

The mass spectrometer was executed in scan modus ( $42\text{--}450 \text{ m/z}$ ) with electron ionization ( $70 \text{ eV}$ ). The transfer line and ionization supply point temperatures were  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. Volatile organic compounds were disclosed by similarity of the mass spectrum recorded by the spectrometer with the many compounds that are perfectly identified in the database of NIST 11 mass spectral library. For the control, processing and analysis of the data obtained at 0.25 ER and 0.50 ER gasification of *L. leucocephala*, Gas chromatography Mass spectrometry Postrun Analysis Software, supplied by Shimadzu Corporation (Tokyo, Japan), was the tool used.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Thermogravimetric characteristics analysis of *L. leucocephala* at different thermochemical processes

##### 3.1.1. Thermogravimetric (TG) analysis

The thermogravimetric curves of thermochemical processes applied to *L. leucocephala* were shown in Fig. 1.

As advertised in the graphs in the initial stages of the thermochemical processes there is hardly any loss of mass, but small losses begin to be elucidated around  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . When temperature ramps increase, it is observed that in all cases the thermogravimetric curves shift to higher temperatures, the degree of sensitivity of this effect is very similar between different processes. When the process is located in a conversion ( $V/V^*$ ) of 0.5, the temperature of *L. leucocephala* at the heating rates of 5, 10, 15, 20 and  $25 \text{ }^\circ\text{C/min}$  were 332,

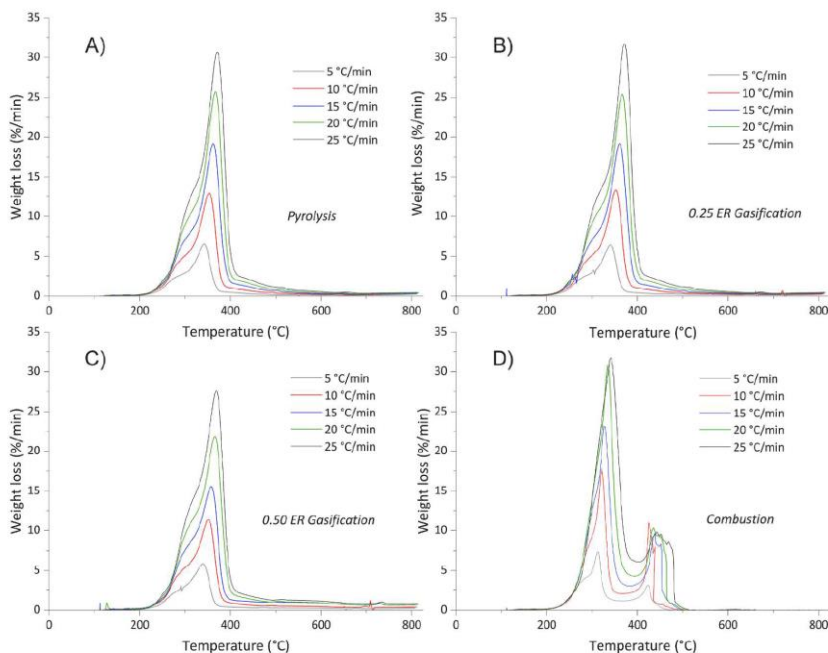


Fig. 2. Thermogravimetric derivative curves (DTG) of different thermochemical treatments (A) Pyrolysis, B) 0.25 ER Gasification, C) 0.50 ER Gasification and D) Combustion) applied to *L. leucocephala*.

342, 350, 354 and 358 °C respectively, in all treatments except in the case of combustion that correspond with 314, 324, 332, 340 and 348 °C. This fact illustrates that the degradation processes of hemicellulose, cellulose and lignin in intermediate ranges are very similar in terms of mass loss with slight variations even in combustion, since this process has a higher mass destruction range cause char oxidation and the volatilization temperature at each component, is more similar than it seems at first glance.

Farther, when looking at the conversion ( $V/V^*$ ) range between 0.1 and 0.9, the leading temperature sections were 200–400 °C to pyrolysis (Figs. 1A), 200–450 °C to 0.25 ER gasification (Figs. 1B), 200–500 °C to 0.50 ER gasification (Figs. 1C) and 200–480 °C to combustion (Fig. 1D). Both in the pyrolysis process and in the combustion, a point of barely any mass loss is reached due to the degradation of all the volatiles and the oxidation of all the char, respectively. However, in gasifications at higher temperature degradation stages, decomposition reactions still occur, which would progress even at 800–1100 °C. The presence of evolution gases and carbon dioxide in gasification processes causes gas-char reactions, inducing a more drooping tail the more oxygen it presents in the TG curves observed in recent studies [39]. On the other hand, in combustion two slopes of the different TG curves are well differentiated (Fig. 1D) due to the existence of two typical reaction zones in combustion (degradation of volatiles and oxidation of char) [40].

### 3.1.2. Derivative thermogravimetry (DTG) analysis

The graphs of *L. leucocephala* DTG curves were shown in Fig. 2.

#### - Pyrolysis

The pyrolysis process is divided into two zones, a first stage where most of the decomposition takes place called active pyrolysis (200–400 °C) and second known as passive pyrolysis (400–700 °C) (Fig. 2A) [41].

The first zone shows two amalgamated peaks representing degradation of hemicellulose and cellulose with maximum values around 310, 315, 318, 321 and 325 °C, to 5, 10, 15, 20 and 25 °C min<sup>-1</sup>, respectively referred to the hemicellulose that begins to degrade between 200 and 240 °C. As for cellulose, it degrades together with last hemicellulose and a certain amount of lignin, but it stands out in the range between 320 and 400 °C with peaks around 341, 352, 368, 366 and 370 °C, to 5, 10, 15, 20 and 25 °C min<sup>-1</sup>, respectively. Observing the trend from 400 °C onwards, in the passive pyrolysis zone, the volatilization of compounds continues slightly, especially lignin, whose aromatization processes produce a slow weigh loss [42].

#### - Gasification

Gasification processes which mixtures of nitrogen with substoichiometric oxygen were used show behaviours very similar to the strictest pyrolysis. In fact, the temperature of maximum degradation of hemicellulose and cellulose were practically identical in 0.25 ER gasification and very slight differences in the case of 0.50 ER gasification regarding pyrolysis. These cellulose degradation peaks were 6.6, 13.2, 19.1, 25.6 and 31.1% min<sup>-1</sup> to 5, 10, 15, 20 and 25 °C min<sup>-1</sup>, respectively, in pyrolysis and 0.25 ER gasification, but these results were considerable reduced until 5.8, 11.4, 15.6, 21.8 and 27.6% min<sup>-1</sup> if we talk about 0.50 ER gasification (Fig. 2B and C). This phenomenon suggests that with very low amount of oxygen there are no appreciable effects in terms of the degradation of component in the active zone, although when the oxygen supply begins to be higher, small changes initiate to be observed. It is decisive in certain surface reactions, changing the dynamics of the process into more complex char gasification [43]. At the end of both gasification, no peak is observed in DTG curves, which suggests that the strictly gasification processes are not yet relevant in the experiments. Thermogravimetric studies between 800 °C and 1100 °C would be highly advisable.

#### - Combustion

In combustion, a much more intense degradation of lignocellulosic compounds occurs, although the first phases are closely related to pyrolysis, which is more explosive, even to the point of not correctly differentiating the peaks of hemicellulose and cellulose destruction in superior heating rates. Some characteristics of this process studied were the  $T_{ig}$  (ignition temperature),  $T_{p,max}$  (temperature at which the greatest mass loss occurs, maximum peak DTG curve),  $T_{p,max2}$  (temperature peak in the char combustion zone) and  $T_b$  (burn out temperature) [44]. In the thermogravimetric curve and even more so in the derived curve, two clearly areas of mass loss are observed (Fig. 2D). The heating and pyrolysis of *L. leucocephala* occur in the first zone, including the ignition and release of volatile compounds, which begins around 255 °C ( $T_{ig}$ ). In this first zone, maximum degradation peaks ( $T_{p,max}$ ) were observed in 314, 321, 327, 334 and 342 °C, to 5, 10, 15, 20 and 25 °C min<sup>-1</sup>, respectively, with higher degradation rates than in pyrolysis and gasification (7.4, 17.8, 23.1, 30.8 and 31.7% min<sup>-1</sup>) but at lower temperatures which could be the result of diffusion effects of pyrolytic evolution gases [45]. The second zone is based on the oxidation of the char and tar remaining after the loss of the volatiles in the biomass, diffusing the oxygen through the pores and producing combustion [46]. For the combustion zone, peaks ( $T_{p,max2}$ ) were recorded in 424, 425, 438, 435 and 442 °C, to 5, 10, 15, 20 and 25 °C min<sup>-1</sup>, respectively, degrading highs of 3.1, 11.0, 9.6, 10.4 and 9.8% min<sup>-1</sup>. For *L. leucocephala*, a burn out temperature of 438, 443, 459, 472 and 487 °C, to 5, 10, 15, 20 and 25 °C min<sup>-1</sup>, respectively.

### 3.1.3. Kinetic analysis with distributed activation energy model (DAEM)

To obtain a theoretical basis for the behavior of pyrolysis, gasification and combustion of *L. leucocephala*, a kinetic analysis was performed. Solid-state reaction kinetic data are interesting in understanding energy production processes from biomass resources. By

means of TGA, the main reaction zones of each thermochemical process can be distinguished and thus the kinetics of these processes can be analyzed in a simple way. Fig. 3 shows the Arrhenius graphs for the four thermochemical processes (A) Pyrolysis, B) 0.25 ER Gasification, C) 0.50 ER Gasification and D) Combustion) from which the activation energies for each conversion are calculated. In these graphs it can begin to distinguish how pyrolysis and gasification processes are kinetically similar with a greater inclination when the reaction progresses, that is, higher activation energy. Other aspects were also observed, for example, the oxidation zone of the remaining char in the combustion process with a conversion of 0.70 with a wider gap or the peaks of maximum biomass degradation when the lines almost overlap each other in all thermochemical treatments.

The numerical values of the activation energy are collected in Table 1 and represented in Fig. 4 at different conversions to better visualize certain aspects to be highlighted.

#### - Pyrolysis

Pyrolysis is divided into three zones, between 0.05 and 0.25 the degradation of hemicelluloses stands out with an average activation energy of  $161 \text{ kJ mol}^{-1}$  close to values reported for hemicellulose isolated bamboo that resulted in  $167 \text{ kJ mol}^{-1}$  [47], followed by a wide zone of cellulose breakdown and a certain amount of lignin between 0.25 and 0.65 with an activation energy of approximately  $176 \text{ kJ mol}^{-1}$ , close to studies recent for pine wood that obtained  $180 \text{ kJ mol}^{-1}$  [31]. And, finally, the slow and complex destruction of lignin structures occurs with a peak activation energy of  $455 \text{ kJ mol}^{-1}$  at a conversion rate of 0.9, corresponding to the area of most difficult degradation of all experiences, similar to recent own studies [48].

#### - Gasification

With regard to 0.25 ER gasification, the amount of oxygen introduced is so small that there are hardly any differences with pyrolysis throughout the degradation rate. Even so, small fluctuations in the activation energy are detected at interesting specific points such as the beginning of cellulose volatilization ( $V/V^*$  of 0.30), since the activation energy is reduced from 170 to  $152 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and at lignin destruction peak ( $V/V^*$  of 0.90), where the activation energy is slightly lower ( $425 \text{ kJ mol}^{-1}$  instead  $455 \text{ kJ mol}^{-1}$  in the case of pyrolysis). This implies that, although in a very low proportion, oxygen interferes with the volatilization of certain compounds, changing the reaction mechanisms. The 0.50 ER gasification has enough oxygen to detect more complex reactions based on the fact

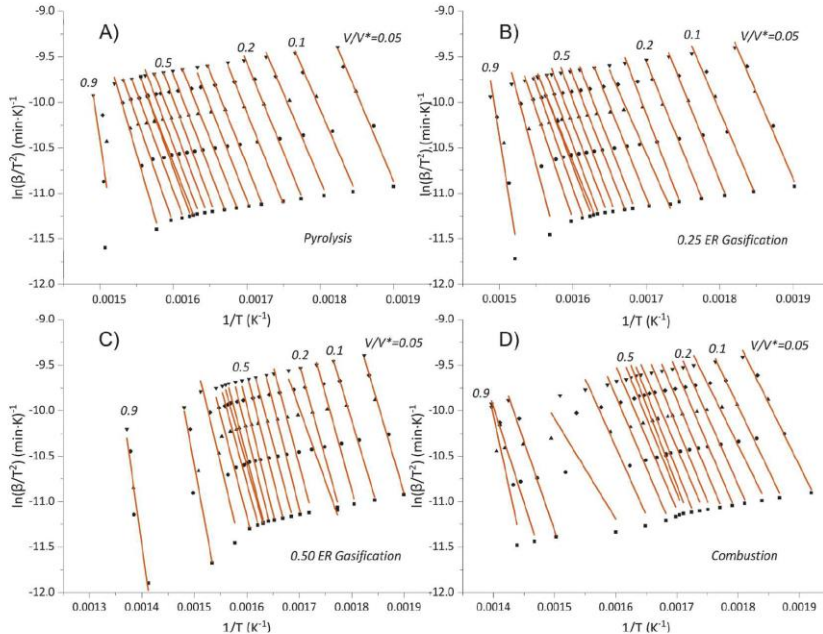
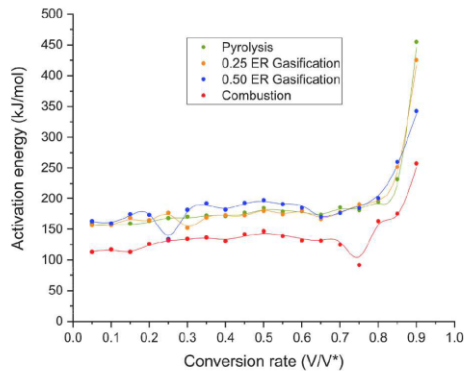


Fig. 3. Arrhenius plot of  $\beta/T^2$  versus  $1/T$  for each value of  $V/V^*$  for different thermochemical processes: A) Pyrolysis, B) 0.25 ER Gasification, C) 0.50 ER Gasification and D) Combustion ( $\blacktriangledown$   $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $\blacklozenge$   $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $\blacktriangle$   $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $\bullet$   $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $\blacksquare$   $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

**Table 1**  
Activation energies of *L. leucocephala* at specific conversion rate  $V/V^*$  estimated applying the DAEM method.

$V/V^*$	Leucaena leucocephala							
	Pyrolysis		0.25 ER Gasification		0.50 ER Gasification		Combustion	
	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0.05	159.26	0.989	156.39	0.990	162.93	0.994	113.24	0.991
0.1	156.46	0.990	156.64	0.987	159.29	0.997	116.96	0.993
0.15	158.96	0.988	168.26	0.996	174.30	0.982	113.14	0.979
0.2	163.56	0.994	164.66	0.997	173.14	0.990	125.89	0.992
0.25	167.83	0.998	176.59	0.990	133.92	0.980	131.99	0.987
0.3	170.29	0.998	151.94	0.988	181.23	0.975	134.37	0.989
0.35	172.27	0.993	168.68	0.996	191.80	0.994	136.58	0.981
0.4	171.26	0.995	172.85	0.989	181.52	0.994	130.87	0.972
0.45	176.72	0.998	172.47	0.996	192.51	0.995	141.60	0.986
0.5	184.14	0.992	179.48	0.990	196.90	0.989	146.60	0.952
0.55	178.38	0.991	173.85	0.989	190.53	0.991	138.92	0.943
0.6	179.40	0.989	180.06	0.994	184.59	0.991	131.76	0.959
0.65	173.63	0.995	166.17	0.998	169.96	0.994	131.26	0.982
0.7	185.25	0.992	177.27	0.992	176.39	0.984	124.79	0.956
0.75	180.61	0.992	190.47	0.997	184.12	0.966	91.80	0.587
0.8	194.41	0.996	198.78	0.986	200.22	0.929	162.93	0.988
0.85	231.78	0.989	251.76	0.935	260.01	0.888	175.22	0.982
0.9	455.01	0.794	425.31	0.907	342.52	0.935	257.54	0.855



**Fig. 4.** Distribution of activation energies versus the conversion rate ( $V/V^*$ ) in the different thermochemical treatments applied to *L. leucocephala*.

that the activation energies are higher than in pyrolysis and 0.25 ER gasification, which indicates that not only ruptures of ligno-cellulosic structures occur in that zone, but also more complex recombination reactions with the oxygen involved. The first volatilization zone ( $V/V^*$  of 0.05–0.20), mainly hemicellulose, has a lightly higher activation energy than in pyrolysis and 0.25 ER gasification, with a value of 167 kJ mol<sup>-1</sup>. But, in the moment when the rupture of the first cellulose structures begins, the oxygen in the ambience considerably reduces the activation energy until 134 kJ mol<sup>-1</sup> ( $V/V^*$  of 0.25). However, the average activation energy along the main decomposition zone of cellulose together with lignin ( $V/V^*$  of 0.30–0.65) is appreciably higher with an estimation of 186 kJ mol<sup>-1</sup>. The last zone of decomposition of *L. leucocephala* in 0.50 ER gasification process, this study discerns a peak of activation energy of 343 kJ mol<sup>-1</sup>, which agrees with data from complex char gasification reactions such as the partial oxidation of char with an oxygen-deficient atmosphere ( $2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$ ) and the Boudouard reaction with carbon dioxide found in the evolution gases during volatilization ( $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ ), normally above 750 °C [39]. When temperatures are higher than 700 °C, gas-char gasification reactions are endothermic and tend to form synthesis gas ( $CO + H_2$ ) with lower activation energies than pyrolysis [49].

#### - Combustion

As far as combustion is concerned, this process is significantly different from previous, although the first reaction zone is quite similar. The first zone of release light volatile compound, whose activation energy is 120 kJ mol<sup>-1</sup> ( $V/V^* = 0.05$ –0.25), is the ignition zone. Afterward, the cellulose and part of the less complex lignin devolatilization zone are located ( $V/V^* = 0.25$ –0.65) with an activation energy of 136 kJ mol<sup>-1</sup>, value that does not differ much from other combustion studies such as rice husk combustion with

142 kJ mol<sup>-1</sup> [40]. The char and tar, one all the volatile material is released, allows oxygen to pass through its porous structure, oxidizing rapidly and exothermically. This zone ( $V/V^* = 0.05-0.25$ ) has an average activation energy of 107 kJ mol<sup>-1</sup> highlighting a peak low of 92 kJ/mol. The combustion of tars and recalcitrant carbon compounds ( $V/V^* = 0.8-0.85$ ) obtains an average activation energy of 169 kJ mol<sup>-1</sup> and peak degradation combustion lignin structures at  $V/V^* = 0.9$  of 258 kJ mol<sup>-1</sup> close to burn out temperature. Combustion is a much simpler process to initiate kinetically and destroys biomass almost entirely, generating water, carbon dioxide and oxides such as sulfur or volatile metals, leaving inorganic ash as a solid residue.

### 3.2. Gasification-gas chromatography-mass spectrometry (Ga-GC/MS) study of *L. leucocephala*

Volatile organic products obtained by 0.25 ER and 0.50 ER gasification of *L. leucocephala* and analyzed by TD-GC/MS was listed in Table 2.

Interesting data and significant variations were noticed when distinguish between different equivalence ratios in the gasification and with respect to the compound obtained in pyrolytic process without oxidant atmosphere obtained in recent own studies [48].

For the gasification, noteworthy amount of hexane can be detected in the products from both 0.25 ER and 0.50 ER gasification. 0.25 ER gasification process can release 7.00% of hexane, while his contribution to 0.50 ER gasification is much more prominent with 44.96% giving the latter more capacity to produce quality bio-oil. 0.25 ER gasification shows a range of short-chain compounds

**Table 2**

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (TD-GC/MS) products of *L. leucocephala* in two distinct gasification atmospheres (0.25 ER and 0.50 ER).

Compound	Formula	MW	<i>L. leucocephala</i>			
			0.25 ER gasification		0.50 ER gasification	
			Ret. Time (min)	Area (%)	Ret. Time (min)	Area (%)
Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.05	4.03	7.64		
Butane-2,3-dione	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86.09	4.07	11.82		
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.18	4.16	7.00	4.16	44.96
2-methylpropan-1-ol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.12			4.36	7.02
1-hydroxypropan-2-one	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74.08	4.75	19.48	4.73	7.38
2,3-dihydro-1,4-dioxine	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86.09	5.38	2.07		
Pyridine	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79.10	6.22	2.34		
1-propan-2-yloxypropan-2-one	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.16	6.70	3.17		
Methyl 2-oxopropanoate	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	102.09	7.27	4.21		
Furan-2-carbaldehyde	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96.08	8.84	4.59		
1-(4,6-dimethoxy-2,3-dimethylphenyl)ethanone	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	208.25			12.63	1.03
2-(2-hydroxyethoxy)ethanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	106.12			12.95	0.54
2-propylpentan-1-ol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.23			14.92	0.66
Oxolan-2-ylmethanol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.13			15.84	0.72
1-phenylethanone	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120.15			16.06	0.57
2-methoxyphenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	124.14	16.64	0.91	16.62	0.23
Pentanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.13	16.72	1.90	16.71	1.06
Benzoic acid	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122.12	18.16	1.07	18.15	1.31
5-(hydroxymethyl)oxolan-2-one	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	116.11			18.81	0.87
Benzene-1,2-diol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110.11	18.94	1.75	18.93	0.65
1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	144.12	19.34	1.12	19.33	0.66
Sucrose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342.30	20.13	1.66	20.10	0.76
2,6-dimethoxyphenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	154.16	22.11	3.22	22.09	1.28
3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152.15			23.03	0.47
4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152.15	23.04	0.80		
4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	168.15	23.77	2.00	23.76	0.92
D-Allose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180.16	24.33	5.50	24.29	4.12
1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethanone	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166.17	24.52	0.82		
2-[2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	194.23			24.62	0.50
5-tert-butylbenzene-1,2,3-triol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182.23	25.08	1.30	25.07	0.61
1-(3-methoxy-4-propan-2-yloxyphenyl)propan-2-one	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	222.28	25.23	2.09	25.21	0.95
Propan-2-yl hexanoate	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.24	25.31	1.48	25.29	0.77
3,5-ditert-butyl-4-formylbenzoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	262.34			25.47	7.21
6-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub>	262.38	25.64	1.48	25.65	7.58
1-(3,5-dimethoxyphenyl)ethanone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	180.20	25.70	1.20	25.69	0.81
Diethyl benzene-1,2-dicarboxylate	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222.24			26.16	0.79
4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	182.17	27.18	0.79	27.17	0.49
2,6-dimethoxy-4-prop-2-enylphenol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	194.23	27.73	1.64	27.72	0.71
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanone	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	196.20	28.24	0.76		
3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-enal	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	178.18	28.30	0.83		
1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)butan-1-one	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	210.23	28.74	2.39	28.72	0.94
2-[2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	238.28			28.83	0.27
Methyl hexadecanoate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.45			30.56	1.02
Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242.40	31.01	2.15	31.00	2.13
Methyl octadecanoate	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	198.51	33.02	0.80		

compared to 0.50 ER gasification such as acetic acid (7.64%) produced by hemicellulose and cellulose degradation [50], dioxins (2.07%), pyridine (2.34%), derived of pyruvate (methyl 2-oxopropanoate) (4.21%), furan-2-carbaldehyde (furfural) (4.59%) mainly produced from the xylan units [51] or pentanal (1.90%), which disappear by interactions with higher amount of oxygen in 0.50 ER gasification originating carbon dioxide and water predominantly. The same behaviour follows the ketones that are widely detected in 0.25 ER gasification with more than 30% of total products, mainly 1-hydroxypropan-2-one (19.48%), butane-2,3-dione (11.82%) and 1-propan-2-yloxypropan-2-one (3.17%), which decreased to less than 10% in 0.50 ER gasification, being the compound that best tolerates the increase in oxygen the 1-hydroxypropan-2-one (7.38%) and shown other complex ketones such as 5-(hydroxymethyl) oxolan-2-one (0.87%). As can be observed, 1-hydroxypropan-2-one will be obtained in bioliquids in sufficient quantity to justify its separation and, thanks to its unique molecular structure, it is an essential intermediate and part of numerous products from the pharmaceutical industry, pesticides, pigments or fragrances [52].

Moreover, the gasification decomposition at 0.50 ER of *L. leucocephala* produce various alcohol compounds (8.99%), highlighting 2-methylpropan-1-ol (7.02%). Other interesting alcohols that are detected in the 0.50 ER gasification are simple polyglycols, for example, 2-(2-hydroxyethoxy)ethanol (diethylene glycol, 0.54%) and longer chains such as 2-[2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy] ethanol (tetra ethylene glycol, 0.50%) and 2-[2-[2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol (pentaethylene glycol, 0.27%). These compounds are used extensively as antifreeze, lubricants, and specified solvents in the chemical industry [53]. As a result of the destruction of hemicellulose and cellulose, volatile saccharides compounds are detected, the total amount of which does not change significantly between the different gasification processes, even pyrolysis, with 8.28% for 0.25 ER gasification, 5.54% for 0.50 ER gasification and 5.10% for pyrolysis of *L. leucocephala* [48]. One aspect that does change is its composition, since for pyrolysis there was mainly glucopyranose (2.22%) followed by mannose and galactose, and in gasification, allose (5.50% and 4.12% in 0.25 ER and 0.50 ER gasification, respectively) stands out, closely followed by sucrose. D-allose is also one of the most relevant tar compounds in other gasification of biomass studies such as pine sawdust [54].

The compounds derived from the destruction of lignin were clearly the most detected in pyrolysis of *L. leucocephala*, however, in gasification, although lignin compounds were also detected (21.58% and 17.38% for 0.25 ER gasification and 0.50 ER gasification, respectively), its do so to a clearly much lesser extend (52.49% for pyrolysis). In gasification, ketones and alcohols lignin derived are found in greater proportion compared to pyrolysis, which guaiacol and syringol units were in more important extension [48]. Finally, it is necessary to comment on the detection of certain polycyclic aromatic products that make us realize the start of gasification reactions and destruction of the fixed carbon structures of the biomass, giving rise to 6-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (1.48% and 7.58% for 0.25 ER gasification and 0.50 ER gasification, respectively). These heavy carbon products at higher temperatures and with the presence of carbon dioxide and other gas compounds will form synthesis gas (CO + H<sub>2</sub>) under the right conditions. This compound is the most representative high tar product in *L. leucocephala* gasification process, and it consists of two united aromatic rings cyclically linked to a cyclohexane ring that are joined together by a C–C bond in aromatic carbon. These types of compounds are taken as references for the formation of tar and in its quantification in biomass gasification processes, as in the case of naphthalene [55].

#### 4. Conclusions

The study infers that both gasification and pyrolysis can be used to obtain quality biofuels and chemicals and for industry from leguminous biomass without excessive variations in terms of energy. For *L. leucocephala*, it was shown that by introducing small amounts of oxygen into the system, the activation energy is reduced at the beginning of the destruction of hemicellulose and cellulose. Typical activation energies of the gasification process at a conversion rate of 0.8–0.9, which promotes the Boudouard reaction and partial oxidation of carbon. High amount of hexane as the primary alkane by-product was remarked in the 0.50 ER gasification, while short chain compounds highlighted in the case of 0.25 ER gasification. Higher amount of oxygen results in an increase of alcohols and ketones production. Glycols compounds are produced when the amount of oxygen is enough, and it was observed for 0.50 ER gasification process. Therefore, *L. leucocephala* is a valid material to generate a wide range of chemicals with the potential to produce second generation biofuels.

#### Author contribution statement

S. Clemente-Castro: Performed the experiments; Analyzed and interpreted the data.  
A. Palma: Performed the experiments; Analyzed and interpreted the data; Wrote the paper.  
M. Ruiz-Montoya: Conceived and designed the experiments; Analyzed and interpreted the data.  
I. Giráldez: Analyzed and interpreted the data; Contributed reagents, materials, analysis tools or data.  
M.J Díaz: Conceived and designed the experiments; Analyzed and interpreted the data; Contributed reagents, materials, analysis tools or data.

#### Data availability statement

Data will be made available on request.

### Additional information

No additional information is available for this paper.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Acknowledgments

This study was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness (Spain), as well as by the National Research Program Oriented to the Challenges of Society (Project PID2020-112875RB-C21 funded by MCIN/AEI /10.13039/501100011033, the Ministry of Innovation, Science and Business of the Government of the Junta of Andalusia (Spain), the Operative Program is framed within FEDER Andalusia 2014–2020 with Project number UHU-125540, and the CEPESA Foundation Chair. Funding for open access charge: Universidad de Huelva / CBUA.

### References

- [1] IPCC, AR6 Synthesis Report, Climate Change 2022, 2022, p. 7. <https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-cycle/>.
- [2] IEA, Net Zero by 2050, 2021, <https://doi.org/10.1787/c8328405-en>, Net Zero by 2050.
- [3] A. Gasparatos, P. Stromberg, K. Takeuchi, Sustainability impacts of first-generation biofuels, *Anim. Front.* 3 (2013) 12–26, <https://doi.org/10.2527/af.2013-0011>.
- [4] S. Bahri, U. Basak, S. Upadhyayula, Rational design of process parameters for carbon-neutral and sulfur-free motor fuel production from second-generation biomass generated syngas, *J. Clean. Prod.* 279 (2021), 123559, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123559>.
- [5] United Nations, Energy Statistics Pocketbook, United Nation Publ., 2021, p. 78. <https://unstats.un.org/unsd/energy/pocket/2018/2018pb-web.pdf>.
- [6] H.C. Ong, W.H. Chen, Y. Singh, Y.Y. Gan, C.Y. Chen, P.L. Show, A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a TG-FTIR approach, *Energy Convers. Manag.* 209 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112634>.
- [7] H.H. Mardhiah, H.C. Ong, H.H. Masjuki, S. Lim, Y.L. Pang, Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production, *Energy Convers. Manag.* 144 (2017) 10–17, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.038>.
- [8] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 504–517, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>.
- [9] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 1126–1140, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.
- [10] D. Chen, K. Cen, Z. Gan, X. Zhuang, Y. Ba, Comparative study of electric-heating torrefaction and solar-driven torrefaction of biomass: characterization of property variation and energy usage with torrefaction severity, *Appl. Energy Combust. Sci.* 9 (2022), 100051, <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2021.100051>.
- [11] A.T. Hoang, H.C. Ong, I.M.R. Fattah, C.T. Chong, C.K. Cheng, R. Sakthivel, Y.S. Ok, Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability, *Fuel Process. Technol.* 223 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106997>.
- [12] S.H. Choi, V.I. Manousiouthakis, On the carbon cycle impact of combustion of harvested plant biomass vs. fossil carbon resources, *Comput. Chem. Eng.* 140 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106942>.
- [13] Z.R. Gajera, K. Verma, S.P. Tekade, A.N. Sawarkar, Kinetics of co-gasification of rice husk biomass and high sulphur petroleum coke with oxygen as gasifying medium using TGA, *Bioresour. Technol. Reports.* 11 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100479>.
- [14] J.L. Zheng, M.Q. Zhu, J.L. Wen, R. cang Sun, Gasification of bio-oil: effects of equivalence ratio and gasifying agents on product distribution and gasification efficiency, *Bioresour. Technol.* 211 (2016) 164–172, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.088>.
- [15] Z. Yang, Y. Wu, Z. Zhang, H. Li, X. Li, R.I. Egorov, P.A. Strizhak, X. Gao, Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 103 (2019) 384–398, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.047>.
- [16] H. Liu, M.S. Ahmad, H. Alhumade, A. Elkamel, S. Sammak, B. Shen, A hybrid kinetic and optimization approach for biomass pyrolysis: the hybrid scheme of the isoconversional methods, DAEM, and a parallel-reaction mechanism, *Energy Convers. Manag.* 208 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112531>.
- [17] Q.H. Ng, B.L.F. Chin, S. Yusup, A.C.M. Loy, K.Y.Y. Chong, Modeling of the co-pyrolysis of rubber residual and HDPE waste using the distributed activation energy model (DAEM), *Appl. Therm. Eng.* 138 (2018) 336–345, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.069>.
- [18] K. Czajka, A. Kisiela, W. Moron, W. Ferens, W. Rybak, Pyrolysis of solid fuels: thermochemical behaviour, kinetics and compensation effect, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 42–53, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.027>.
- [19] D. Madayi, P.H. Surya, K.K. Elyas, A Glucose binding lectin from *Leucaena leucocephala* seeds and its mitogenic activity against human lymphocytes, *Int. J. Biol. Macromol.* 163 (2020) 431–441, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.025>.
- [20] N.C.P. Bomfim, J.V. Aguilár, W. da S. de Paiva, L.A. de Souza, G.C. Justino, G.A. Faria, L.S. Camargos, Iron phytostabilization by *Leucaena leucocephala*, *South Afr. J. Bot.* 138 (2021) 318–327, <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2021.01.013>.
- [21] C.E.L. Lins, U.M.T. Cavalcante, E.V.S.B. Sampaio, A.S. Messias, L.C. Maia, Growth of mycorrhized seedlings of *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit. in a copper contaminated soil, *Appl. Soil Ecol.* 31 (2006) 181–185, <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2005.06.004>.
- [22] M. Ruiz-Montoya, A. Palma, S. Lozano-Calvo, E. Morales, M.J. Díaz, Kinetic synergistic effect in co-pyrolysis of *Eucalyptus globulus* with high and low density polyethylene, *Energy Rep.* 8 (2022) 10688–10704, <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.08.200>.
- [23] J. Li, Y. Tian, P. Zong, Y. Qiao, S. Qin, Thermal cracking behavior, products distribution and char/steam gasification kinetics of seawater *Spirulina* by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Renew. Energy* 145 (2020) 1761–1771, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.096>.
- [24] S. Yousef, J. Eimontas, N. Striugas, M.A. Abdelnaby, Pyrolysis and gasification kinetic behavior of mango seed shells using TG-FTIR-GC-MS system under N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres, *Renew. Energy* 173 (2021) 733–749, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.04.034>.
- [25] TAPPI test method T 257 cm-02. Sampling and preparing wood for analysis, in: TAPPI Test Methods, Technical Association of the Pulp and Paper Industry., Atlanta, G.A., 2012.
- [26] TAPPI Test Method T 249 cm-85. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by Gas-Liquid Chromatography, in: TAPPI Test Methods, Technical Association of the Pulp and Paper Industry., Atlanta, G.A., 1985.
- [27] Fabrizio Scala, *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*, first ed., 2013.
- [28] P. Palies, Stabilization and Dynamic of Premixed Swirling Flames: Prevaporized, Stratified, Partially, and Fully Premixed Regimes, *Stab. Dyn. Premixed Swirling Flames Prevaporized, Stratif. Partial. Fully Premixed Regimes*, 2020, pp. 1–378, <https://doi.org/10.1016/c2019-0-00497-9>.
- [29] D.S. Upadhyay, A.K. Sakhiya, K. Panchal, A.H. Patel, R.N. Patel, Effect of equivalence ratio on the performance of the downdraft gasifier – an experimental and modelling approach, *Energy* 168 (2019) 833–846, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.133>.

- [30] R. Xiao, W. Yang, X. Cong, K. Dong, J. Xu, D. Wang, X. Yang, Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis, *Energy* 210 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117537>.
- [31] C.N. Arenas, M.V. Navarro, J.D. Martínez, Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model, *Bioresour. Technol.* 288 (2019), 121485, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121485>.
- [32] J. Cai, W. Wu, R. Liu, G.W. Huber, A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Green Chem.* 15 (2013) 1331–1340, <https://doi.org/10.1039/c3gc36958g>.
- [33] J. Cai, T. Li, R. Liu, A critical study of the Miura-Maki integral method for the estimation of the kinetic parameters of the distributed activation energy model, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3894–3899, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.110>.
- [34] J. Cai, W. Wu, R. Liu, An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36 (2014) 236–246, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.052>.
- [35] T. Sonobe, N. Worasuwannarak, Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, *Fuel* 87 (2008) 414–421, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.004>.
- [36] K. Miura, A new and simple method to estimate f(E) and ko(E) in the distributed activation energy model from three sets of experimental data, *Energy Fuel* 9 (1995) 302–307, <https://doi.org/10.1021/e00050a014>.
- [37] S. Munir, S.S. Daood, W. Nimmo, A.M. Cunliffe, B.M. Gibbs, Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 1413–1418, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.065>.
- [38] X. Yang, R. Zhang, J. Fu, S. Geng, J.J. Cheng, Y. Sun, Pyrolysis kinetic and product analysis of different microalgal biomass by distributed activation energy model and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *Bioresour. Technol.* 163 (2014) 335–342, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.040>.
- [39] A. Meng, S. Chen, Y. Long, H. Zhou, Y. Zhang, Q. Li, Pyrolysis and gasification of typical components in wastes with macro-TGA, *Waste Manag.* 46 (2015) 247–256, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.025>.
- [40] K.G. Mansaray, A.E. Ghaly, Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis, *Biomass Bioenergy* 17 (1999) 19–31, [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00022-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00022-7).
- [41] M. Radhakumari, D.J. Prakash, B. Satyavathi, Pyrolysis characteristics and kinetics of algal biomass using tga analysis based on ICTAC recommendations, *Biomass Convers. Biorefinery* 6 (2016) 189–195, <https://doi.org/10.1007/S13399-015-0173-7/FIGURES/5>.
- [42] G. Mishra, J. Kumar, T. Bhaskar, Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood, *Bioresour. Technol.* 182 (2015) 282–288, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.087>.
- [43] A. Ramos, E. Monteiro, A. Rouboa, Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 110 (2019) 188–206, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.048>.
- [44] J.J. Lu, W.H. Chen, Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis, *Appl. Energy* 160 (2015) 49–57, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.026>.
- [45] R. Kaji, Y. Hishinuma, Y. Nakamura, Low temperature oxidation of coals: effects of pore structure and coal composition, *Fuel* 64 (1985) 297–302, [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90413-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90413-2).
- [46] K. Jayaraman, I. Gököl, Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge, *Energy Convers. Manag.* 89 (2015) 83–91, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.058>.
- [47] J. Zou, H. Hu, M.M. Rahman, D. Yellezuome, F. He, X. Zhang, J. Cai, Non-isothermal pyrolysis of xylan and lignin: a hybrid simulated annealing algorithm and pattern search method to regulate distributed activation energies, *SSRN Electron. J.* 187 (2022), 115501, <https://doi.org/10.2139/ssrn.4059367>.
- [48] S. Clemente-Castro, A. Palma, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz, Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 162 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105457>.
- [49] F. Fantozzi, P. Bartocci, Integrated gasification combined cycle (IGCC) Technologies, Elsevier. <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9780081001677/integrated-gasification-combined-cycle-igcc-technologies?via=ihub->, 2017. (Accessed 2 March 2023).
- [50] C. Font Palma, Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: a review, *Appl. Energy* 111 (2013) 129–141, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.082>.
- [51] D.K. Shen, S. Gu, A.V. Bridgwater, Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87 (2010) 199–206, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.001>.
- [52] H.I. Choe, K.H. Song, Liquid-liquid Equilibria for pseudo-ternary systems of 1-Hydroxypropan-2-one + water + cyclic terpene-based mixtures at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 68 (2023) 430–440, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00737>.
- [53] A. Hayyan, M.K. Hadj-Kali, M.Z.M. Salleh, M.A. Hashim, S.R. Rubaidi, M. Hayyan, M.Y. Zulkifli, S.N. Rashid, M.E.S. Mirghani, E. Ali, W.J. Basirun, Characterization of tetraethylene glycol-based deep eutectic solvents and their potential application for dissolving unsaturated fatty acids, *J. Mol. Liq.* 312 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113284>.
- [54] X. Tian, P. Niu, Y. Ma, H. Zhao, Chemical-looping gasification of biomass: Part II. Tar yields and distributions, *Biomass Bioenergy* 108 (2018) 178–189, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.11.007>.
- [55] A. Horvat, M. Kwapinska, G. Xue, S. Dooley, W. Kwapinski, J.J. Leahy, Detailed measurement uncertainty analysis of solid-phase adsorption-total gas chromatography (GC)-Detectable tar from biomass gasification, *Energy Fuel* 30 (2016) 2187–2197, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02579>.

4. COMUNICACIONES A CONGRESOS DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

- **Autores:** S. Clemente-Castro, A. Palma, A., J.M. Loiza, S. Lozano-Calvo, M. Ruiz-Montoya and M.J. Díaz.

**Título:** Pyrolysis process as an alternative to the valorization of MSW compost in the province of Huelva (Spain).

**Tipo de participación:** Exposición oral de Póster.

**Congreso:** 4<sup>th</sup> Online International Conference on Recycling and Waste Management.

**Lugar de celebración:** Online.

**Fecha:** 28-29 Marzo 2022.



- **Autores:** A. Palma, S. Clemente-Castro, J.M. Loiza, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez and M.J. Díaz.

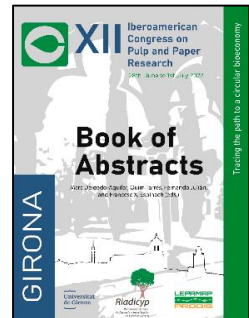
**Título:** Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomass by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry.

**Tipo de participación:** Exposición de Póster.

**Congreso:** XII Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research (CIADICYP 2022).

**Lugar de celebración:** Girona.

**Fecha:** 28 Junio - 01 Julio 2022.



➤ **Autores:** S. Clemente-Castro, A. Palma, M. Ruiz-Montoya, M.J. Díaz and I. Giráldez.

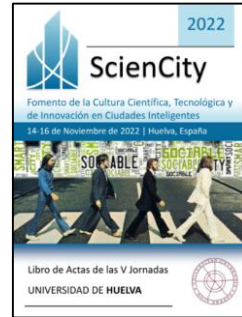
**Título:** Kinetic and product analysis of *L. leucocephala* using different thermochemical treatments by DAEM method and gasification gas chromatography-mass spectrometry.

**Tipo de participación:** Presentación de Póster.

**Congreso:** V Jornadas Sciencity 2022.

**Lugar de celebración:** Escuela Superior de Ingeniería Técnica de la Universidad de Huelva.

**Fecha:** 14-16 Noviembre 2022.



4<sup>th</sup> Online International Conference on

## Recycling and Waste Management

March 28 - 29, 2022 | Virtual Conference

### PYROLYSIS PROCESS AS AN ALTERNATIVE TO THE VALORIZATION OF MSW COMPOST IN THE PROVINCE OF HUELVA (SPAIN)

Sergio Clemente Castro, Palma A, Loaiza J M, Lozano-Calvo S, Ruiz-Montoya M and Díaz M J

University of Huelva, Spain

#### Abstract

**Background:** The valorization of urban solid waste compost (MSW) through pyrolysis is an environmentally efficient alternative compared to others such as combustion or land application. This thermochemical method produces synthesis gas (CO+H<sub>2</sub>) in the absence of atmospheric contamination like heavy metals or incomplete combustion products.

**Objective:** To test the effectiveness of urban solid waste compost (MSW) generated in the province of Huelva (Spain) for its subsequent valorization through pyrolysis. For this, the influence of composition variables on the activation energy of the pyrolysis process and the identification of Volatile Organic Compounds (VOCs) and the production of hydrogen as the most valuable gas was examined.

**Methods:** The raw material (MSW) was subjected to the composting process and the compost was characterized at different degrees of maturity. A pyrolysis Pilot Plant was used to calculate the potential for hydrogen generation by pyrolysis of the MSW samples, subsequently studying the sample gas by gas chromatography-thermal conductivity detector (TD-GC/MS). Through thermogravimetric analyzer, the kinetic of the pyrolysis reaction was studied with the help of TGA and DTG curves and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method in activation energies.

**Results:** In the thermogravimetric analysis, appreciable mass losses of 8-15% in the range of 250°C and 300°C, and 25-30% between 400°C and 500°C were detected in the samples. Using the KAS method, the activation energy ranged from 40-600 kJ mol<sup>-1</sup>. A greater amount of hydrogen (5-10%) is produced when the composting times of the MSW are reduced, making intermediate times (15-20 days) more efficient.

**Conclusion:** The improvement of the MSW pyrolysis process is strongly linked to the previous composting condition process. Thermogravimetric analysis shows the four typical decomposition zones of lignocellulosic materials. Although the biodegradability conditions are higher, with milder conditions the energy efficiency and hydrogen production are better.

#### Biography

Sergio Clemente Castro has her expertise and passion in improving chemical processes to develop healthier life in the world. He graduated in Chemical Engineer from the University of Extremadura in 2018 with a specialty in petroleum, refining and petrochemicals, and later completed a Master's Degree in Chemical Engineering at the University of Salamanca in 2020, designing a polystyrene chemical recycling plant as a final work and as part of a project of prototypes oriented to the market of the Junta de Castilla y León (Spain). Integrate and lead work teams specialized in the management and optimization of chemical processes that require a high level of quality and trust is its most important value. Research interests include biomass valorization, renewable resources and renewable energy and biorefinery.





## Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomass by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry

A. Palma\*<sup>1</sup>, S. Clemente-Castro<sup>1</sup>, J. M. Loaiza<sup>1</sup>, M. Ruiz-Montoya<sup>1</sup>, I. Giráldez<sup>2</sup> and M. J. Díaz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pro<sup>2</sup>TecS–Product Technology and Chemical Processes Research Centre. Department of Chemical Engineering, Physical Chemistry and Materials Science. University of Huelva. Spain

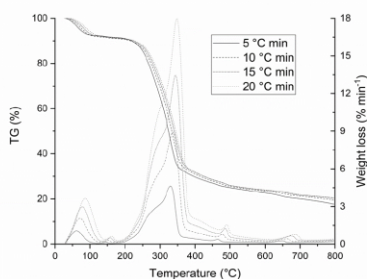
<sup>2</sup>Pro<sup>2</sup>TecS–Product Technology and Chemical Processes Research Centre. Department of Department of Chemistry 'Prof. José Carlos Vilchez Martín'. University of Huelva. Spain

\*[alberto.palma@diq.uhu.es](mailto:alberto.palma@diq.uhu.es)

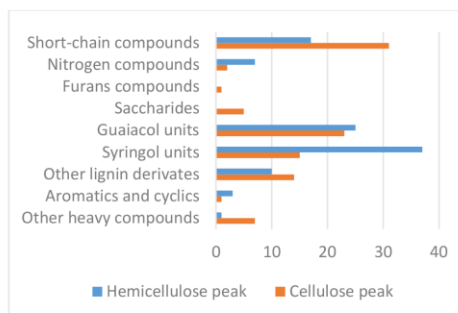
Fast-growing leguminous are environmentally friendly options for energy production and high added-value compounds such as bio-oils, char, and biogas (methane, hydrogen, and others).

A series of experiments were designed through thermogravimetric analysis of *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba*, and *S. sesban*, to determine their performance in thermochemical treatments with pyrolysis at low heating rates. The behavior of the TG and DTG curves (Figure 1) was studied, besides, the activation energies and the most prominent thermodynamic parameters were obtained by isoconversional KAS method.

In addition, gas samples were extracted through adsorption tubes to analyze the most important volatile organic compounds at the different peaks of degradation (hemicellulose and cellulose) using gas chromatography/mass spectrometry (Figure 2).



**Figure 1.** TGA and DTG analysis of *P. alba* at different heating rates (5, 10, 15, and 20 °C min<sup>-1</sup>)



**Figure 2.** Comparison of the different main groups of compounds by Py-GC/MS of degradation of *L. leucocephala*

### References

- [1] Anca-Couce, C., Tsekos, C., Retschitzegger, S., Zimbardi, F., Funke, A. & Banks, S. *Fuel*, 276, 118002, 2020.
- [2] Huang, H.J. & Yuan, X.Z. *Progress in Energy Combustion Science*, 49, 59-80, 2015.





V Jornadas ScienCity 2022  
Divulgación científica,  
tecnológica y de innovación

Huelva  
14-16 /  
Noviembre  
2022

## Kinetic and product analysis of *L. leucocephala* using different thermochemical treatments by DAEM method and gasification gas chromatography-mass spectrometry

S. Clemente-Castro<sup>a,\*</sup>, A. Palma<sup>a</sup>, M. Ruiz-Montoya<sup>a</sup>, M. J. Díaz-Blanco<sup>a</sup>, I. Giráldez<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencias de los Materiales. Campus de 'El Carmen'. Universidad de Huelva. E-21071-Huelva, Spain,

<sup>b</sup>Departamento de Química. Profesor 'José Carlos Vilchez Martín'. Facultad de Ciencias Experimentales, Campus de 'El Carmen'. Universidad de Huelva. E-21071-Huelva, Spain,

ORCID: 0000-0003-4152-9149.

<sup>a,\*</sup> [sergio.clemente@dq.uhu.es](mailto:sergio.clemente@dq.uhu.es)

### ABSTRACT

*L. leucocephala* is a fast-growing leguminous biomass with great energetical and value-added chemical compounds potential (saccharides, biogas, bio-oil, etc.) with the ability to grow relatively poor soils that adapts to humid and dry climates.

To study the performance of *L. leucocephala* in different types of thermochemical treatments, a series of experiments were designed using thermogravimetric analysis. Using the TG and DTG curves (figure 1), the different trends followed by *L. leucocephala* during pyrolysis, 25% of gasification, 50% of gasification and combustion were analyzed and the activation energies were obtained by DAEM method (figure 2).

Gas samples were collected through adsorption tubes during the gasification at 25% and 50% of the stoichiometric to observe the distribution of the main chemical products in this process by gas chromatography/mass spectrometry and were compared with pyrolysis products.

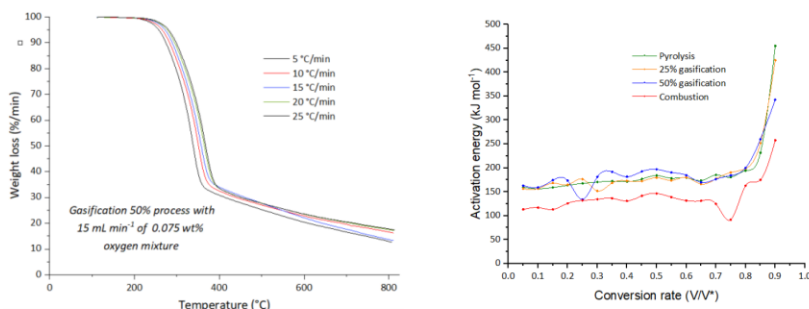


Fig 1. Thermogravimetry curves of gasification 50% process with 15 mL·min<sup>-1</sup> of 0.075 wt% oxygen mixture applied to *L. leucocephala*.

Fig. 2. Distribution of activation energies versus the conversion rate (V/V\*) in the different thermochemical treatments applied to *L. leucocephala*.

**KEYWORDS:** leguminous, biofuel, pyrolysis, gasification, combustion, DAEM, TD-GC/MS.





Universidad  
de Huelva

