



TÍTULO

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE VARIEDADES DE
LEUCAENA PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE
ALTO VALOR AÑADIDO Y COMPOST**

AUTORA

Amanda Rivera Díaz

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2015

Directores	Dr. Manuel Jesús Díaz Blanco (Universidad de Huelva) ; Dr. Juan Carlos García Domínguez (Universidad de Huelva) ; Francisco López Baldovín (Universidad de Huelva)
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Programa de Doctorado	Programa Interuniversitario de Doctorado en Procesos y Productos Químicos
ISBN	978-84-7993-848-2
©	Amanda Rivera Díaz
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha de lectura	07/11/2013



Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadador (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
 - **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
 - **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
-
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
 - *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
 - *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*



**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE
VARIETADES DE LEUCAENA PARA LA
OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ALTO
VALOR AÑADIDO Y COMPOST**

Tesis Doctoral presentada por:

AMANDA RIVERA DÍAZ

2012

APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE VARIEDADES DE LEUCAENA PARA LA OBTENCIÓN
DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO Y COMPOST

Memoria presentada por la Ingeniera Química D^a Amanda Rivera Díaz para optar al grado de
Doctor por la Universidad Internacional de Andalucía

(firma)

Amanda Rivera Díaz
Huelva, 2012

Manuel Jesús Díaz Blanco, Profesor titular de Universidad, **Juan Carlos García Domínguez**, Contratado Ramón y Cajal de Tecnología Química y **Francisco López Baldovín**, Catedrático de Universidad, adscritos al Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Huelva (España),

INFORMAN:

La memoria titulada “**Aprovechamiento integral de variedades de leucaena para la obtención de productos de alto valor añadido y compost**” que, para optar al grado de Doctor por la Universidad Internacional de Andalucía, presenta Dña. Amanda Rivera Díaz, ha sido realizada en los laboratorios de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva bajo nuestra dirección. Considerando que este trabajo presenta todos los requisitos para su defensa como Tesis Doctoral, autorizamos su presentación en la Universidad Internacional de Andalucía.

Vº Bº Directores de la Tesis

Dr. Manuel Jesús Díaz Blanco

Dr. Juan Carlos García Domínguez

Dr. Francisco López Baldovín

La presente Tesis Doctoral cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente.
(firma y sello del Departamento responsable del Programa de Doctorado)

Dr. José María Franco Gómez
Director del Departamento de Ingeniería Química, Química-Física y Química Orgánica de la
Universidad de Huelva (España)

Quiero dedicar este trabajo que representa mi Tesis Doctoral:

A Dios, por permitirme encontrar el amor, por todo lo que me ha dado y a quien le debo lo que soy.

A mi madre, por su amor, comprensión, por haber estado toda la vida sacrificándose por nosotros, por sus preocupaciones y por su voz de aliento que me dieron fuerzas para continuar.

A mi padre, por su tenacidad, darme su optimismo, ánimo de lucha y en especial por creer en mí.

A mi hermana, por haber sido el gran pilar de mi estancia y ser siempre y para siempre mi mejor amiga.

A mi pareja, el amor de mi vida, por regalarme su armonía, enseñarme el verdadero amor de pareja y hacer que el camino de mi vida sea más fácil a su lado.

por ellos y para ellos.

*"La Mayor Victoria es:
Vencerse a Si Mismo"*

Pedro Calderón de la Barca

AGRADECIMIENTOS

Al culminar esta Tesis Doctoral, tan llena de dificultades como fue el comienzo de mi situación aquí en España, es inevitable que me embargue de alegría y entusiasmo por llegar a un satisfactorio término con el presente trabajo. Sin embargo, esta culminación no hubiera sido posible sin la valiosa participación, ayuda y apoyo de personas e instituciones que me han facilitado el camino para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer expresarles mis más sinceros agradecimientos:

En primer lugar quiero agradecer a mi director Dr. D. **Manuel Jesús Díaz Blanco** por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Su apoyo incondicional, su confianza en mi trabajo, su capacidad de orientación y además de regalarme sus valiosos conocimientos han sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigadora. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis, por su dedicación, profesionalidad, y en especial por su paciencia para conmigo.

Igualmente, con gran sentimiento quiero agradecer muy profundamente al Dr D. **Francisco López Baldovín** y al Dr. D. **Juan Carlos García Domínguez** por la dirección y supervisión de este trabajo, así como también por su ayuda y comprensión de mi situación aquí en España. Sin su apoyo no hubiera sido posible mi estancia en esta segunda tierra, la cual me ha acogido y en la que tuve la oportunidad de realizar mis estudios de Máster y la presente Tesis Doctoral. También le agradezco muy sinceramente por sus valiosas orientaciones y sugerencias para mi vida investigadora y en particular para mi vida personal.

Un especial agradecimiento a **Manuel Javier Feria Infante**, mi compañero dentro del Grupo de Investigación por su amistad, amabilidad, oportuna participación y valiosas sugerencias y a **Trinidad García Domínguez** por ofrecerme su amistad.

También quiero extender un sincero agradecimiento al profesor Dr. D. **José María Franco Gómez** quien siempre estuvo atento para saber cómo iba mi proceso durante toda mi estancia y también al grupo de Reología el cual me apoyó en un principio junto con el profesor Dr. D. **Críspulo Gallegos Montes**.

A la empresa **Nacional de Celulosa ENCE S.A**, (factoría de San Juan del Puerto, Huelva), el cual me ha apoyado a través de becas y con mi sostenimiento, en esta mi segunda tierra, y al responsable de Desarrollo del área Forestal, D. Federico Ruíz Fernández.

Para todos los miembros del **Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica** y a los de la **OTRI** de la Universidad de Huelva van también mis más sinceros agradecimientos.

Por supuesto, el agradecimiento más profundo a la **Universidad de Huelva** y a la **Universidad Internacional de Andalucía**, por haber financiado gran parte de mi estancia doctoral y por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo.

También a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron al desarrollo de esta, mi Tesis, y a que mi estancia fuera menos difícil aquí en España, un millón de Gracias para ellos.

Y por último, y desde lo más dentro de mi ser y mi corazón, mi gratitud más especial va para mi familia y mi pareja. Sin su apoyo, colaboración, palabras de ánimo y de aliento no habría sido posible llevar a cabo este proyecto en mi vida: A mis padres, **Amanda y Heyner** por su ejemplo de lucha, perseverancia y honestidad; a mi única hermana, **Pilar**, por su tenacidad y sus ganas de superación en el día a día; a mi cuñado **Helder** por su escucha y preocupación para conmigo y a la mitad de mi vida, a mi pareja **Johan** por ser un ejemplo de paciencia, tranquilidad, por entender mis malos momentos, por su comprensión, incansable e incondicional apoyo y por sus valiosos aportes en la culminación de esta investigación, Gracias amor por estar a mi lado y llenar mi vida. A pesar de la distancia, los encuentro cerca porque siempre y por siempre los llevo conmigo en mi pensamiento y mi corazón.

ÍNDICE

RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	7
1. LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS COMO ALTERNATIVA DE MATERIA PRIMA RENOVABLE	7
1.1. Clasificación de los Materiales Lignocelulósicos	9
1.2. Componentes Estructurales de la Pared Celular	10
1.3. Componentes No Estructurales de la Pared Celular	14
1.4. Evolución de la Valorización de los Materiales Lignocelulósicos	15
1.4.1. Usos Tradicionales	15
1.4.2. Usos Innovadores	20
2. PRODUCCIÓN DE COMPOST A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS	26
2.1. Necesidades de utilización del Compost	26
2.2. El Compost y el proceso de Compostaje	30
3. FRACCIONAMIENTO POR AUTOHIDRÓLISIS DE LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS	32
3.1. Características de la Autohidrólisis de las Hemicelulosas	34

3.2.	Productos de la Autohidrólisis de las Hemicelulosas	36
4.	PRODUCCIÓN DE PASTA CELULÓSICA	37
4.1.	Procesos de producción de Pasta Celulósica	38
4.1.1.	Pastas Mecánicas	39
4.1.2.	Pastas Químicas	40
4.2.	El Sector Industrial en España. Situación Actual y Perspectivas·	42
5.	EL GENERO LEUCAENA COMO FUENTE RENOVABLE DE MATERIAS PRIMAS	43
5.1.	Leucaenas	44
5.2.	Utilización y Principales Usos	46
II.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	51
6.	OBJETIVO GENERAL	51
7.	OBJETIVOS ESPECIFICOS	51
8.	PLAN DE TRABAJO	54
8.1.	Revisión Bibliográfica	54
8.2.	Caracterización Físico-Química de las Materias Primas	56
8.3.	Aprovechamiento de fracciones de Leucaena para la obtención de compost	57

8.4.	Caracterización Energética de las Leucaenas	60
8.5.	Fraccionamiento por Autohidrólisis de las Leucaenas	61
8.6.	Obtención y Caracterización de Pasta Celulósica y Papel	63
8.7.	Modelización de Procesos	64
III. MATERIALES Y METODOS		69
9. MATERIA PRIMA		69
9.1.	Material lignocelulósico empleado: Género Leucaena	69
9.2.	Acondicionamiento de la Materia Prima	71
10.METODOLOGÍA DE ANÁLISIS Y PROCESAMIENTO		72
10.1.	Análisis y Caracterización de la Materia Prima	72
10.2.	Producción y Caracterización de Compost	75
10.3	Caracterización Energética	77
10.4	Tratamiento de Autohidrólisis	78
10.5	Determinación del contenido de oligosacáridos de licores obtenidos en Posthidrólisis	78
10.6	Producción de Pastas y Formación de Hojas de Papel	79
10.7	Caracterización de la Pasta Celulósica y Papel	81

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
11. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LAS VARIEDADES DE LEUCAENA	85
12.COMPOSTAJE	88
12.1. Publicación I: Modelling of parameters for optimization of maturity in composting trimming residues	89
12.2. Publicacion II: Selective organic compounds degradation under controlling composting	97
13.ENERGÍA	109
13.1. Publicación III: Energetic Characterization of Lignocellulosic Biomass from South-West Spanish	109
13.2. Publicación IV: Energy and Autohydrolysis By-Products from Industrial Crops	123
14.PASTA Y PAPEL	133
14.1. Publicación V: Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification	133
14.2. Resultados de trabajos Posteriores a las Publicaciones	141
15.OTRAS PUBLICACIONES	145
V. CONCLUSIONES	153
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
VII. ANEXOS	189
VII.1. ANEXO I : El Compost en España	189

VII.2. ANEXO II: Evolución de la situación de la producción de Pasta Celulósica En España	194
VII.3. ANEXO III: Estadística para Materias Primas para Papel	198
VII.4. ANEXO IV: Datos Estadísticos de 2010. Producción y Consumo de Pasta Celulósica	204

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	Estructura Química de la Celulosa	11
Figura I.2	Las Fibrillas (fibras) de Celulosa tienen distintas formas y tamaños	12
Figura I.3	Monómeros Hemicelulósicos	13
Figura I.4	Estructura de la lignina	14
Figura I.5	Esquema básico de Biorrefinería	21
Figura I.6	Esquema de Fraccionamiento Integral para los Materiales Lignocelulósicos	23
Figura I.7	<i>Leucaena diversifolia</i>	45
Figura II.1	Plan de Trabajo para la Valorización de la Leucaena	55
Figura III.1	Biotrituradora para material lignocelulósico	71
Figura III.2	Molino Retsch para muestras sólidas.	71
Figura III.3	Equipos Utilizados para la Obtención de Compost	76
Figura III.4	Equipo Calorimétrico	77
Figura III.5	Equipos Utilizados para la Obtención y análisis de pasta y papel	80
Figura IV.1	Nuevo Tratamiento Utilizado	142

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.1	Clasificación de los Métodos de Evaluación de la Madurez	33
Tabla I.2	Clasificación de las Pastas Celulósicas	40
Tabla IV.1	Caracterización Química y Producción de <i>Leucaena diversifolia</i>	86
Tabla IV.2	Caracterización Química y Producción de <i>Leucaena leucocephala</i>	87
Tabla IV.3	Caracterización Química de la materia prima para la producción de Compost	88
Tabla IV.4	Comparación del Papel Obtenido con y sin Autodrólisis	143

The image features a central, vertically-oriented oval containing a grayscale image of the Earth, showing continents and oceans. This oval is set within a larger, light-green recycling symbol (a Mobius loop). The entire composition is overlaid on a dark green background with a subtle, repeating pattern of the recycling symbol. The word "RESUMEN" is printed in white, bold, uppercase letters in the lower right quadrant of the image.

RESUMEN

RESUMEN

La dependencia de combustibles no renovables nos obliga a cuestionar, replantear y cambiar el actual modelo energético. Las energías alternativas, a la luz de las políticas europeas relacionadas con el Protocolo de Kyoto y a la vista del aumento imparable de los precios del petróleo y del gas, que han llegado a duplicarse en los últimos años, cobran especial importancia en la actualidad. Estas energías alternativas, que han cubierto durante miles de años las necesidades energéticas de la humanidad, lo volverán a hacer en el futuro, aprovechando en ello una materia prima sostenible.

En este sentido, la biomasa está teniendo una creciente utilización como una fuente de energía renovable en el mundo y su aprovechamiento completo permitirá la disposición de una amplia gama de productos, cuyo desarrollo tecnológico precisa de la integración de todas las etapas, desde el cultivo y recolección hasta las etapas de fraccionamiento y conversión a diferentes productos.

Las posibilidades que se plantean para un aprovechamiento industrial de la biomasa y en especial del material lignocelulósico, es su aprovechamiento energético, su utilización en el sector de la pasta celulósica y papel, así como también su uso en la agricultura con el compost y la aportación de materia orgánica. Todo esto bajo un esquema de Biorrefinería.

El fraccionamiento integral o Biorrefinería del material lignocelulósico pasa necesariamente por la integración de etapas de producción de biocombustibles con las de valorización de otros productos químicos. Además, los procesos industriales de fraccionamiento aún están tecnológicamente establecidos dada la diversidad de materias primas y características de estas.

La industria forestal o industria del sector de la pasta celulósica está situada en una posición de privilegio y con capacidad evolucionar desde las actuales instalaciones, que en cierta forma aplican ya un esquema de biorrefinería para obtener pasta celulósica y energía, hacia instalaciones integradas de producción de energía y otros productos químicos a partir de la biomasa lignocelulósica.

Las tres fracciones química principales constituyentes del material lignocelulósico: celulosa, hemicelulosa y lignina, son susceptibles de separación dentro de este esquema de fraccionamiento o biorrefinería. Estos constituyentes por si solos o sus derivados permiten obtener productos de mayor valor añadido y en multitud de campos con un esquema similar al de la refinería del petróleo. De la celulosa pueden derivar polímeros celulósicos, como los que utilizamos diariamente con el uso del papel, y de otro tipo. Además es susceptible de hidrolizarse hasta sus monómeros constituyentes para obtener medios fermentables para producción de etanol, biocarburante para transporte.

De las hemicelulosas y sus azúcares monoméricos derivados (pentosas) pueden también derivarse medios fermentables, pero en este caso y dada la mayor variedad de monómeros y oligómeros constituyentes, las posibilidades de obtención de diversos productos químicos se amplían en un amplio espectro. Pueden obtenerse productos para cosmética, farmacia, productos para alimentación animal y humana (principalmente relacionados con alimentos dietéticos y funcionales) y productos poliméricos de síntesis con interesantes propiedades dado su carácter biodegradable en contraste con los plásticos derivados del petróleo.

De la fracción polifenólica o lignina, existe el uso tradicional como combustible que se aplica en el sector de la pasta celulósica y el papel y que supone una valorización energética de la fracción residual. Sin embargo, cobran cada vez más auge las posibilidades de uso en el sector de materiales (tableros), derivados de esteroides con aplicaciones en farmacia o alimentación funcional, antioxidantes, materiales poliméricos y aditivos de betunes y asfaltos, etc.

Por otro lado, el estudio de Cultivos Energéticos o Industriales, llamados así por ser cultivos de biomasa para fines no alimentarios, producción de energía, pasta celulósica, papel, productos químicos, etc., se ha incrementado, en los últimos años, como respuesta a la situación actual.

La *Leucaena* es un cultivo muy interesante sobre el que el Grupo de Investigación en que se ha desarrollado este trabajo, en colaboración con el Grupo de Ciencias Agroforestales de la Universidad de Huelva, ha conseguido importantes avances en la selección de algunas variedades con elevadas producciones de biomasa y capacidad de rebrote, más de 50 t/ha/año, en particular en cosechas anuales, que la sitúan dentro de los valores más altos para el crecimiento entre los descritos en bibliografía. Por lo tanto, algunas variedades de *Leucaena* se vienen postulando, en los últimos años, como una importante especie, por su elevada producción de biomasa, para cultivos energéticos y otros usos industriales como pasta celulósica y compost. Además, debido a su carácter leguminoso, cuentan con el valor añadido de ser especies potencialmente regeneradoras de suelos degradados o en general, mejoradora de las propiedades de los suelos.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es una aproximación al uso integral, previo fraccionamiento siguiendo un esquema de biorrefinería, de dos variedades seleccionadas de *Leucaena*. El fraccionamiento químico se realiza mediante procesos respetuosos con el medioambiente como es la autohidrólisis. Concretamente se han utilizado dos especies seleccionadas como son *Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala*.

Se estudia su aprovechamiento integral obteniendo azúcares y oligómeros en una primera etapa de autohidrólisis, para posteriormente someter el residuo sólido (y paralelamente la materia prima sin procesar) a un proceso de pasteado alcalino, de forma que se obtenga un fracción sólida rica en celulosa, apta para la producción de papel, y una fracción líquida rica en lignina y otros subproductos, principalmente azúcares y productos derivados de la descomposición de los mismos (furfural, ácido acético...).

Por otra parte, con la fracción menos valorizable (hojas y ramas pequeñas), se estudia la obtención de compost de alta calidad debido a la demanda creciente de compost para su uso en agricultura con una exigencia creciente en cuanto a la selectividad en los componentes, ausencia de contaminantes y calidad del compost.

Un resumen de los resultados de los objetivos y esquema de trabajo que se acaba de exponer se presenta en el apartado de conclusiones y se ha preferido no reiterar aquí.



1.

I. INTRODUCCIÓN

(Leucaena diversifolia)

I. INTRODUCCIÓN

1. LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS COMO ALTERNATIVA DE MATERIA PRIMA RENOVABLE

La situación energética actual, junto con el modelo de desarrollo basado en la explotación de los recursos no renovables, no es sostenible a largo plazo. También, el desarrollo del modelo energético actual, ha traído consigo un gran número de problemas asociados con el cambio climático y la contaminación medio ambiental. La presión sobre la explotación de los recursos, se establece actualmente sobre un nuevo marco que resulta insostenible debido, aparte de los problemas mencionados anteriormente, al déficit de materias primas global.

El cambio de modelo que se propone actualmente caracterizado por la búsqueda de nuevas fuentes de energía sustitutivas a los combustibles fósiles tradicionales y menos agresivas con el medio ambiente, hace necesario la puesta en marcha de políticas y acuerdos a nivel mundial, que buscan reducir la contaminación y fomentar un camino de desarrollo sostenible y de renovabilidad, particularmente acuciante en el sector energético y químico básico.

La energía renovable, así como las materias primas y los productos químicos renovables surgen como alternativas, en donde los Materiales Lignocelulósicos (MLC) y especialmente los de alta capacidad de producción, se revelan como una fuente “necesaria” de materia prima debido a su ubicuidad, disponibilidad, carácter renovable y poco contaminante (López, y col., 2010).

Ante el declive de las fuentes de combustibles fósiles, la biomasa, y en particular la lignocelulósica, está reconocida como la mayor fuente de energía renovable en el mundo (Clark, 2007; Jefferson, 2006; Deswarte y col., 2007). El aprovechamiento completo de la biomasa (y no solo de fracciones azucaradas o amiláceas para la obtención de etanol vía fermentación, fibrosas para pasta celulósica, combustión completa o de fracciones residuales, etc.) se revela como

una excelente vía para disponer de una fuente abundante de materias primas (Kim, 2004).

Los MLC suponen una de las principales reservas de productos para la civilización actual, pero su aprovechamiento hoy en día se realiza con escaso fraccionamiento atendiendo principalmente a los usos relativos de energía e industriales. La falta histórica de interés por estas materias primas, y su aprovechamiento integral, se debe principalmente a que los procesos de transformación de los MLC resultan muy costosos y, generalmente, llevan asociados una alta cantidad de residuos contaminantes.

Por tanto, podemos ver que debido a los problemas medioambientales y la búsqueda de nuevas alternativas a las materias primas actuales, entre otros, justifica la posibilidad del uso de materiales alternativos a los madereros. Su uso actual mundial apenas supera el 5% y están dedicados fundamentalmente a la producción de pasta (Khristova, 2002).

Una buena selección de materias primas alternativas presenta ventajas tales como:

- Solucionar problemas del desequilibrio existente en la Unión Europea entre oferta/demanda agrícola con excedentes alimentarios. Ello conllevaría, además, el interés por el desarrollo de productos de muy alta calidad para usos no alimentarios como cultivos energéticos o compuestos para distintos usos industriales.
- Disminución del empleo de maderas clásicas para papel que actualmente se utiliza para diversos fines derivado de la escasez de materias primas.
- Puesta en valor de terrenos agrícolas marginales.
- Regeneración suelos degradados mediante la utilización, por ejemplo, de especies leguminosas capaces de aportar nitrógeno al suelo, o en general fijación de carbono y materia orgánica en esos suelos degradados.
- Diversificación de la utilización de los suelos atendiendo a la demanda social asociada al uso de monocultivos.

- Favorece el estudio de otros MLC con mejores aptitudes hacia la obtención de energía, pasta celulósica, papel y/o otros productos químicos.

Por otra parte, el compost, proveniente de la fracción no leñosa (hojas y ramas) de los MLC posee una gran capacidad nutritiva que hace que numerosos beneficios como fertilizante. Además de evitar el arrojado indiscriminado de residuos procedentes de los MLC, que, aparte de un despilfarro de residuos, supone un derroche de los recursos que estos materiales pueden aportar.

Por lo que la utilización de estas fracciones se presenta como una alternativa viable tanto desde el punto de vista ambiental como económico. En este sentido, la investigación de la óptima utilización de árboles y plantas de crecimiento rápido, bien adaptados a las condiciones de cada escenario edafoclimático, práctica que actualmente va en aumento en muchas regiones del mundo, se plantea como una necesidad social, ambiental y económica. Además, teniendo en cuenta que muchos de estas especies tienen capacidad para depurar residuos (orgánicos e inorgánicos), las plantaciones correspondientes pueden servir como sumidero donde depositar ciertos residuos frecuentes en la región. Con ello se resolvería parcialmente la doble problemática que plantea la ubicación de este tipo de residuos, por un lado y por otro, la baja concentración de materia orgánica que suelen poseer los suelos degradados y contaminados de zonas semi-áridas.

1.1. Clasificación de los Materiales Lignocelulósicos

Los MLC se pueden clasificar, atendiendo a su procedencia, del siguiente modo (Vázquez y col, 1991; Menéndez, 1999):

- ◆ *Materiales de Origen Forestal*: Constituyen el 70% del total, de los cuales los bosques son la principal fuente, siendo la madera el más importante.
- ◆ *Materiales de Origen Agrícola*: Conformados por tallos, hojas y zuros de maíz, paja de cereales, podas de viñedos, etc.
- ◆ *Materiales de Origen Urbano*: Más de la mitad del peso de las basuras está formado por materiales como papel, cartones, etc., de composición

lignocelulósica. También podemos incluir en este grupo los materiales procedentes de parques y jardines urbanos (como césped y hojas).

- ◆ *Materiales de Origen Industrial:* Residuos de algunas industrias de transformación de las maderas (aserrín, cortezas, astillas, etc.) y de algunas industrias alimentarias, como el caso de la cebada después del malteado de la cerveza.

Los MLC poseen una composición que puede variar con diferentes factores como son el origen del material, su localización física, la edad de la planta y sus condiciones de crecimiento. Normalmente se clasifican en componentes estructurales (celulosa, hemicelulosas y lignina, que representan el 80-90% del peso total) y componentes no estructurales (grupo heterogéneo que incluye diversas fracciones).

1.2. Componentes Estructurales de la Pared Celular

Los MLC se caracterizan por estar formados mayoritariamente por polisacáridos (celulosa, hemicelulosas) y lignina. Son un conjunto de materiales, de origen vegetal, que poseen similitudes en su composición química. Considerados como materias primas, los MLC destacan por su abundancia, bajo coste y carácter renovable.

Los principales componentes de estos materiales son los polímeros constituyentes de todas las paredes celulares de materiales vegetales: celulosa, hemicelulosas y lignina, y una serie de compuestos de bajo peso molecular soluble en agua o en solventes orgánico, así como pequeños contenidos en proteína y sales minerales (Fengel y Wegener, 1984; Sjöström, 1993).

◆ *Celulosa:*

Su fórmula es $(C_6H_{10}O_5)_n$ y constituye la fracción mayoritaria en los MLC, con proporciones del 40-50% en las maderas y del 25-40% en los materiales agrícolas. La estructura cristalina de la celulosa la hace altamente insoluble y resistente al ataque químico y enzimático (Saha, 2003).

Químicamente es un polímero lineal constituido por unidades de β -D-glucosa unidas por enlaces entre los carbonos 1 y 4 (Figura I.1), con un grado de polimerización que es de al menos 15000 (Brett y Waldron, 1996) y con una gran ordenación interna. Las cadenas de glucosa se agrupan dentro de la pared celular en paquetes denominados fibrillas elementales (Figura I.2), y estas a su vez, en microfibrillas.

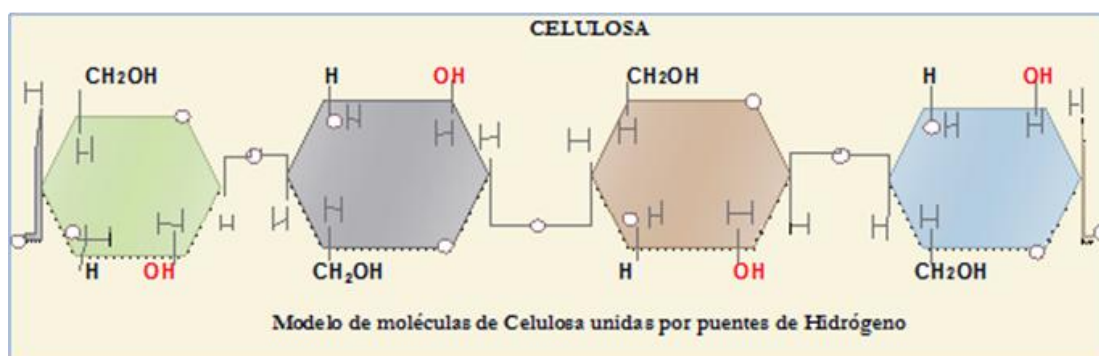


Figura I.1 Estructura Química de la Celulosa

Las propiedades de los MLC están relacionadas con el grado de polimerización de la molécula de celulosa, la resistencia del papel es debida, en parte, a la resistencia individual de las cadenas de celulosa, que disminuye si estas se degradan.

◆ **Hemicelulosas:**

Las hemicelulosas son carbohidratos de estructura compleja constituidos por diferentes tipos de polímeros de pentosas (como xilosa y arabinosa), hexosas (manosa, glucosa y galactosa), azúcares con grupos ácido o acetilo y ácidos urónicos, ácido 4-O-metilglucurónico y residuos de ácido galacturónico (Figura I.3) (Saka, 1991). También pueden aparecer en pequeñas cantidades ramnosa y fructosa, en función de la materia prima. Los componentes predominantes en las hemicelulosas de maderas duras (hardwoods) y plantas anuales o residuos agrícolas como distintos herbáceos y las pajas de cereales son los xilanos o polímeros en los que predomina el monómero de xilosa. En las maderas blandas, “softwoods”, predominan los mananos o glucomanos (Fengel y Wegener 1989; Saha, 2003). En general, las hemicelulosas están más acetiladas en las maderas duras que en las blandas (Fengel y Wegener, 1989).

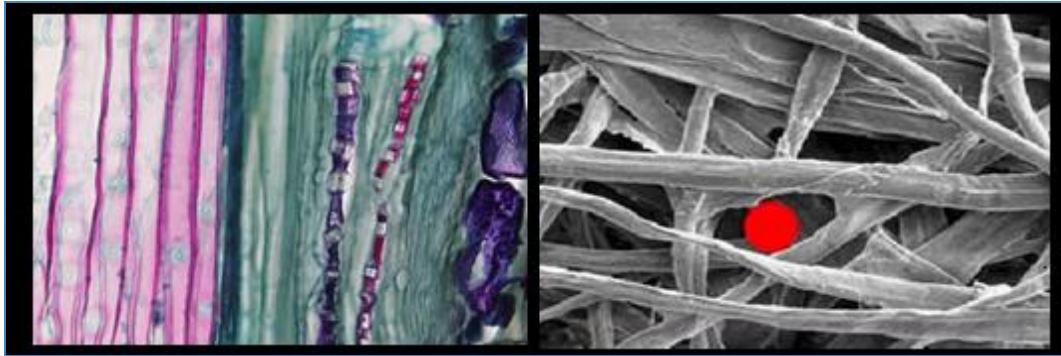


Figura I.2: Las Fibrillas (fibras) de Celulosa tienen distintas formas y tamaños. El círculo rojo representa una partícula de 20 μ de diámetro

Las hemicelulosas forman parte de las paredes celulares en los tejidos del vegetal, recubriendo la superficie de las fibras de celulosa y permitiendo su agregación. Se encuentran en proporciones del 20 al 30%, variando mucho de un material a otro, siendo mayor en los materiales no madereros (alternativos a las maderas tradicionales), que en los materiales madereros (o maderas tradicionales), que presentan mayores contenidos en celulosa y lignina. Las hemicelulosas se diferencian de la celulosa por su mayor velocidad de hidrólisis en medio ácido y solubilidad en álcali, y de la lignina por su resistencia a la oxidación.

Las hemicelulosas, con estructura ramificada y amorfa, son muy hidrofílicas y desempeñan un papel fundamental en el proceso de fabricación de papel al promover el hinchamiento de la fibra y aumentar su plasticidad, flexibilidad y capacidad de enlace, con la consiguiente mejora de la densidad de la hoja. Sin embargo, durante el secado de la pasta también tienden a mantener dura o rígida la fibra, lo que puede impedir la subsiguiente rehidratación de la pasta (García Hortal, 2007).

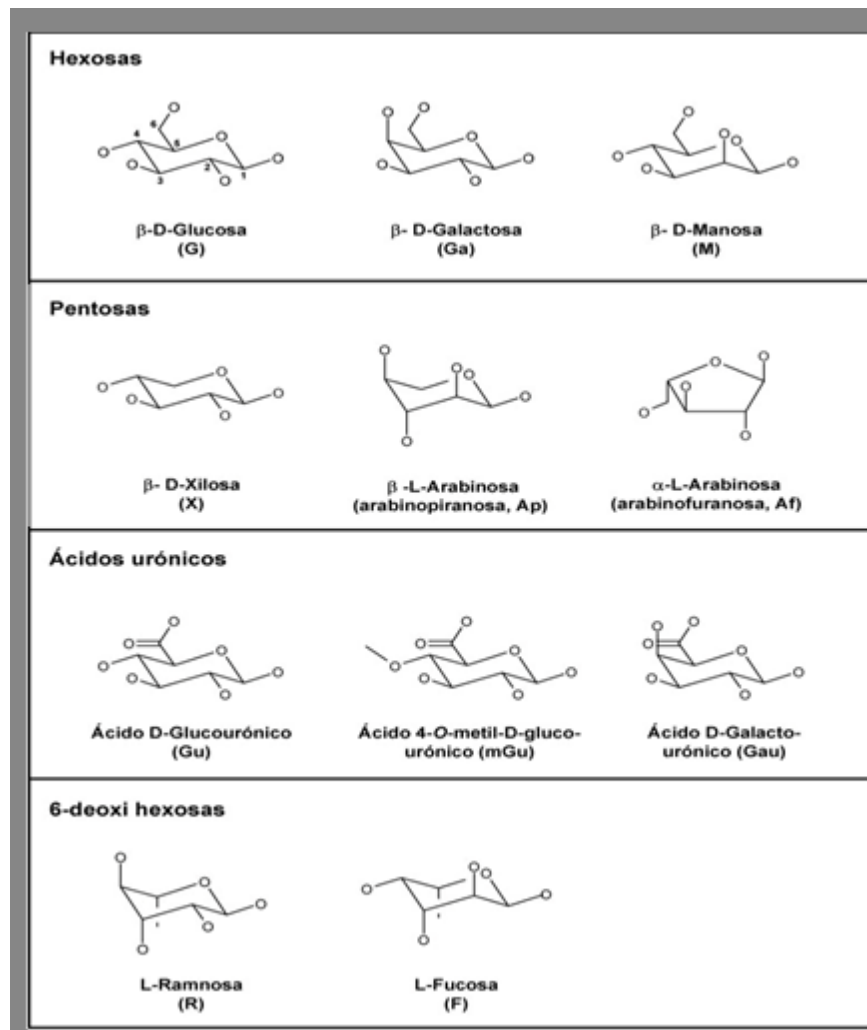


Figura I.3 Monómeros Hemicelulósicos

◆ **Lignina:**

Después de la celulosa, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal, representando entre un 25 y un 33% de la madera de coníferas y entre un 18 y un 34% de la madera de frondosas (Aitken y *col.*, 1988). En el caso de las plantas no madereras hay un menor porcentaje de lignina con respecto a las especies madereras, con un 8-9% para fibras de hojas (abaca y sisal), entre un 3-13% para fibras liberianas (lino, cáñamo, yute y kenaf), entre un 12 y un 21% para pajas (paja de arroz, paja de trigo) y entre un 19 y un 22% para cañas.

La lignina es un complejo formado por compuestos aromáticos y grupos hidroxilo y metoxilo (Figura I.4), en el que existen muchos polímeros estructurales en cantidades variables en función del material considerado. Rodea y protege a las fibras de celulosa, dando una mayor rigidez a las células, impermeabilizándolas y protegiéndolas de ataques enzimáticos (Thomas, 1983).

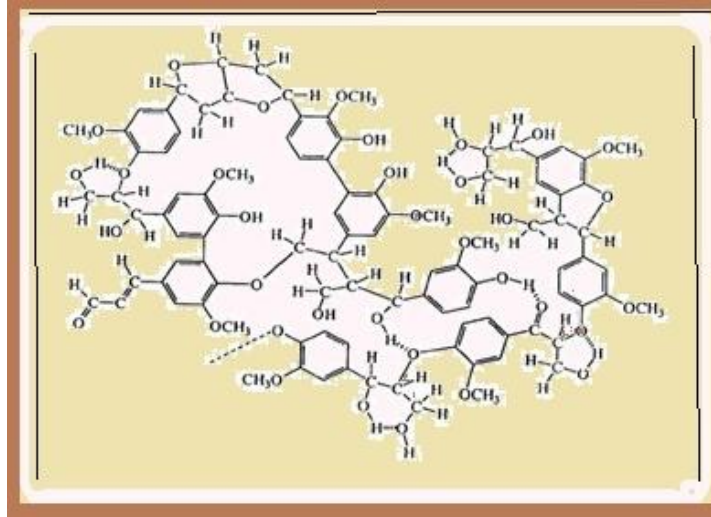


Figura I.4 Estructura de la lignina

1.3. Componentes No Estructurales de la Pared Celular.

Son aquellos componentes de los MLC que no forman parte de la estructura de la pared celular. Están presentes en cantidades que pueden llegar al 40% en peso del MLC, pero que normalmente aparecen en el intervalo 0 - 10%. Pueden separarse mediante métodos físicos.

- ◆ *Agua*: Procede de los fluidos biológicos de la planta y por el carácter higroscópico de estos materiales. Su proporción depende de las condiciones ambientales.
- ◆ *Cenizas*: Presentes normalmente en cantidades del 0-15%. Se definen como el residuo obtenido en la combustión de una muestra de material a 575°C. Son sales inorgánicas como cloruros, sulfatos, silicatos, compuestos de calcio, potasio, magnesio y, en menor medida de fósforo, manganeso, hierro, cobre, zinc, sodio y cloro.
- ◆ *Proteínas*: Presentes normalmente en pequeñas cantidades.

- ◆ *Extractos*: Corresponden a restos de los fluidos biológicos de las plantas y se denominan así por ser fácilmente extraíbles con distintos disolventes sin necesidad de reacciones químicas. Su composición es muy heterogénea.

1.4. Evolución de la Valorización de los Materiales Lignocelulósicos

La alta explotación de combustibles fósiles ha acarreado y acarrearán problemas asociados con el cambio climático. La Unión Europea está adoptando medidas eficaces de lucha contra ese proceso, en este sentido, la biomasa forestal lignocelulósica, que en España parecía sufrir cierto estancamiento en su desarrollo como recurso energético frente a otros sectores como la eólica o la biomasa agrícola, está dando un giro positivo en su utilización, bajo el amparo de las exigencias de la UE y al interés común por la gestión sostenible de los recursos.

Históricamente, las principales posibilidades del aprovechamiento industrial del material lignocelulósico, de forma integral pasan por las opciones tecnológicas de utilización energética, compostaje o incorporación al suelo de la fracción no fibrosa y de producción de pasta celulósica y papel. Se definen 5 elecciones mayoritarias: calor, electricidad, combustibles para transporte, productos químicos y otros usos industriales (Sanders y col., 2007).

1.4.1. Usos Tradicionales

◆ *Uso Energético*

Desde la prehistoria hasta antes de la revolución industrial, los MLC satisfacían casi todas las demandas de energía del hombre llegando hasta el 91% del consumo total de energía (FAO, 1995). Siendo la combustión directa de los MLC el primer uso que el hombre ha sabido beneficiarse a partir del valor energético de la biomasa, para calentarse, secar materiales y alimentos o cocinarlos.

Hasta la llegada del carbón en la revolución industrial, la biomasa ha servido para cubrir las necesidades de calor e iluminación tanto en la vida

cotidiana como en las distintas aplicaciones industriales existentes. La utilización directa de la biomasa vegetal como combustible para la producción de calor o de electricidad es quizás la primera opción, pero problemas de transporte, sobre-explotación de recursos y sobre todo la competencia “económica” de otras fuentes de energía (combustibles fósiles) vienen impidiendo su desarrollo, en mayor extensión. A pesar de todo, hoy en día en España, con la legislación actual que prima la producción de “kilowatios limpios”, este aprovechamiento de la biomasa forestal se ha convertido en una estrategia interesante para muchas empresas.

El Plan de Energías Renovables en España 2005-2010, del Ministerio de industria, Turismo y Comercio, establecieron que las energías renovables han de aportar ya en 2011 el 12% del consumo de energía, el 29,4% de generación de energía eléctrica y el 5,75% del consumo de carburante para transportes mediante biocarburantes (IDAE, 2005). Ello supone una consecuencia de la firma del Protocolo de Kyoto (1997) por el que en la Unión Europea se establece una reducción conjunta del 8% respecto al nivel de 1990, no pudiendo superar España en más de un 15% las emisiones del año base.

Desde esas fechas han ido apareciendo una serie de comunicaciones y directivas europeas que pretenden modificar la dependencia energética de este tipo de recursos naturales no renovables con el fin de que sean sustituidos de forma progresiva por otras fuentes de energía que sean renovables y no contaminantes (Comisión Europea, 1997). En el Libro Verde: Hacia una Estrategia Europea de Seguridad del Abastecimiento energético, COM (2001) 769 final, Comunicación de la Comisión Europea, se establece como objetivo que en el año 2010, las energías renovables alcancen una cuota del 12% en el consumo total y del 22% en la producción de electricidad (Comisión Europea, 2001). La Comunicación de la Comisión Europea “Plan de acción sobre la biomasa” COM (2005) 628 final, establece medidas para aumentar el desarrollo de la energía de la biomasa a partir de madera, residuos y cultivos agrícolas, con el fin de incrementar la cuota de la energía procedente de fuentes renovables y reducir la dependencia de energía importada, disminuir las emisiones de CO₂, además de crear empleo en zonas rurales y generar posible

presión a la baja en el precio del petróleo (Comunicación de la Comisión Europea, 2005). Un problema adicional es el gran desequilibrio que existe en la Unión Europea entre la oferta y la demanda en el sector agrícola, con la aparición de excedentes alimentarios.

La solución consiste en conseguir productos de muy alta calidad que los haga competitivos y dirigir la agricultura hacia utilidades no alimentarias (Fernández, y col., 1996; Alfaro y col., 2009). Así, puede hablarse de la elección de especies vegetales de alta producción de biomasa (a menudo se habla de “cultivos energéticos”), a través de programas de prospección, selección y mejora genética, así como su utilización para fines no alimentarios (energía, pasta celulósica, papel, compost y remediación de suelos, productos químicos, tableros, tejidos, etc.). Que se justifica, como anteriormente se mencionó en que, por un lado, se ha incrementado el empleo de maderas clásicas para la producción de pasta celulósica y papel (Atchinson, y col., 1998) empezándose a producir un problema de escasez de estas materias primas y, por otro lado, puede aplicarse también factores como el mayor rendimiento en biomasa, la puesta en valor de terrenos agrícolas marginales, la regeneración de suelos degradados o el estudio de MLC con las mejores aptitudes hacia la obtención de energía y otros productos químicos (García, y col. 2008; Alfaro, y col., 2004; Caparrós, y col., 2007).

En particular, y como justificación desde el punto de vista energético, el Consejo Europeo adoptó en la Cumbre de Primavera de 2007, el Plan de Acción del Consejo Europeo (2007-2010), por el que establece una política energética basada en tres principios de seguridad en el suministro, eficiencia y compatibilidad ambiental. En dicha Cumbre se adoptaron los siguientes compromisos vinculantes:

- Reducción del uso de energía primaria global en un 20 % para 2020.
- Ampliación del porcentaje de energías renovables, en la estructura de energía primaria, al 20 % para 2020.
- Reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en la Unión Europea en un 20 % como mínimo, en 2020 con respecto a 1990.

Es en esta línea donde, actualmente, la biomasa se revela como una de las fuentes de energías renovables con mayor potencial en los diversos planes energéticos para cubrir parte de los compromisos anteriormente enunciados.

En España, para corroborar las acciones del Consejo de Europa, el 25 de Mayo 2007 se aprobó el Real Decreto 661/2007 para las tarifas y primas en Régimen Especial:

El grupo correspondiente para la generación con Cultivos Energéticos es el b.6.1., con una tarifa regulada asignada de 15,8890 c€/kWh para potencias de menos de 2 MWe y 14,659 c€/kWh para potencias de más de 2 MWe. Con ello se pretende aumentar la competitividad de la energía producida mediante materias primas renovables como son los cultivos energéticos (BOE 118 de 17/05/2007). Otro aliciente que intenta fomentar los cultivos energéticos son las subvenciones de la PAC que ascienden a 45 euros por hectárea sembrada para destino energético. Para la concesión de este tipo de ayudas, el agricultor ha de presentar con antelación los contratos ya firmados con las plantas de transformación, como prueba de que su producción va a destinarse realmente al sector energético.

◆ **Uso Industrial**

Uno de los principales usos históricos del material lignocelulósico, es sin duda su utilización para la fabricación de pasta celulósica y papel. Al crearse las sociedades con economía agrícola, sobreviene la invención de la escritura y de la numeración por la necesidad de inventariar y contabilizar los excedentes de cosechas almacenados. Y es hasta el año 3000 a.C. cuando se estima que se descubrió, por parte de los egipcios, la técnica de obtención de hojas de fibra rudimentarias, las cuales podían ser empleadas para la escritura a partir de papiro. Se tienen noticias que durante el mismo período histórico, se descubrieron técnicas similares de confección de papel en otras culturas (Centroamérica, Himalaya, Sudeste asiático, China). La invención del papel tal y como lo conocemos hoy, corresponde sin embargo a Ts'ai Lun, oficial de la corte del emperador de China, del que se tiene noticias de que en el año 105 a.C.

había descubierto un método de obtención de papel más refinado que el papiro (Turner, 1991).

También sin duda, la implicación actual y potencialmente futura de las empresas supone otro gran punto de partida respecto a la selección de materiales y procesos de fraccionamiento. Tanto en Andalucía como en el resto de España se han llevado a cabo pocas experiencias con cultivos energéticos. Durante los últimos años se han realizado algunos ensayos con diversas especies agrícolas para producción de energía (*Miscanthus sinensis*, *Cynara cardunculus*, etc), sin embargo, se han encontrado pocos datos referentes a especies lignocelulósicas forestales, a excepción de las llevadas a cabo con chopo y algún ensayo con *Paulownia spp*. Es posible que, salvo para el caso de las especies antes apuntadas, existen pocos ensayos de cultivos energéticos lignocelulósicos en España, destacados entre ellos los realizados por los Grupos de Investigación de Ciencias Agroforestales e Ingeniería Química de la Universidad de Huelva (Fernández y col., 2004).

En países centroeuropeos sí existen diversos Grupos de Investigación que han ensayado cultivos energéticos con distinta especies leñosas, principalmente chopos (*Populus spp*) y sauces (*Salix spp*) (Stolarski y col., 2007) así como también otras como *Robinia pseudoacacia* (Wilkinson y col., 2007). Estas especies están también entre las más estudiadas por equipos de Estados Unidos. Los ciclos de podas varían de unos a otros ensayos estando la mayoría de ellos en rotaciones de 3 a 6 años. Los rendimientos máximos se alcanzaron en algunos clones de chopo se obtuvieron crecimientos de 15 t/ha.año. Donde existen tal vez un mayor número de ensayos con especies leñosas de crecimiento rápido es en distintos países asiáticos y africanos, aunque más pensadas para el consumo doméstico.

En ensayos previos realizados por el Grupo de Ciencias Agroforestales de la Universidad de Huelva se han obtenido resultados satisfactorios en cuanto a la producción de biomasa en algunas especies de leguminosas. Así, por ejemplo, en el caso de plantaciones a partir de semilla realizadas con *Leucaena leucocephala*, se han llegado a obtener en rebrotes de 1 año rendimientos del orden de 50 toneladas de materia seca (tms)/ha/año. Este resultado está dentro

del rango más alto en crecimiento descrito en la bibliografía (Parrotta, 1992; Farria-Mármol y Morillo, 1997; Sánchez y col., 2003).

En la sección 4. se desarrolla más ampliamente los aspectos que tienen que ver con la obtención de Pasta Celulósica y Papel que es uno de los núcleos importantes de experimentación que constituyen el presente trabajo de Tesis Doctoral.

◆ **Uso Agrícola**

Otros de los usos históricos de los MLC, además de la utilización energética, y con el incipiente desarrollo agrícola se empezó a utilizar las fracciones no leñosas de los MLC, ya degradadas y estables, como fertilizante con fines agrícolas. Ya desde el siglo I a.C. se conocía que, al apilar los restos de las cosechas junto con los excrementos animales, se generaba calor, y se transformaba además la mezcla inicial (Columela, s I d.C., trad. Tinajero, 1879). Desde entonces, los agricultores han seguido esta práctica (compostaje) utilizando el producto resultante (compost) como abono.

Los productos así obtenidos no siempre conservaban su potencial nutritivo debido a la falta de control sobre el proceso. Comenzando en los años 30 las primeras operaciones organizadas de compostaje que aparece en la literatura bajo la dirección del fitopatólogo y Delegado de Agricultura en India, Sir Albert Howard. El proceso desarrollado fue conocido como Indore debido a su localización. (Tchobanoglous y col., 1994).

En la sección 2 se desarrollan más ampliamente los aspectos que tienen que ver con el compostaje de diversas fracciones de los MLC que supone uno de los núcleos importantes de experimentación que constituyen el presente trabajo de Tesis Doctoral.

1.4.2. Usos Innovadores

Para conseguir un aprovechamiento fraccionado y selectivo del MLC, en primer lugar se debe de separar la denominada biomasa residual (hojas y tallos jóvenes principalmente) para obtener una fracción de biomasa noble (madera).

Para la fracción noble se consideran las posibilidades asociadas al concepto de “biorrefinería de material lignocelulósico”, con una incidencia importante sobre la valorización de las fases líquidas de un proceso de autohidrólisis, capaz de proveer un amplio rango de productos de forma similar a la refinería del petróleo (Figura I.5) bajo un esquema básico que podría resumirse en la frase: “La biorrefinería del árbol: una evolución desde la producción de papel hasta diversos productos químicos y energía” (Clark, 2007).

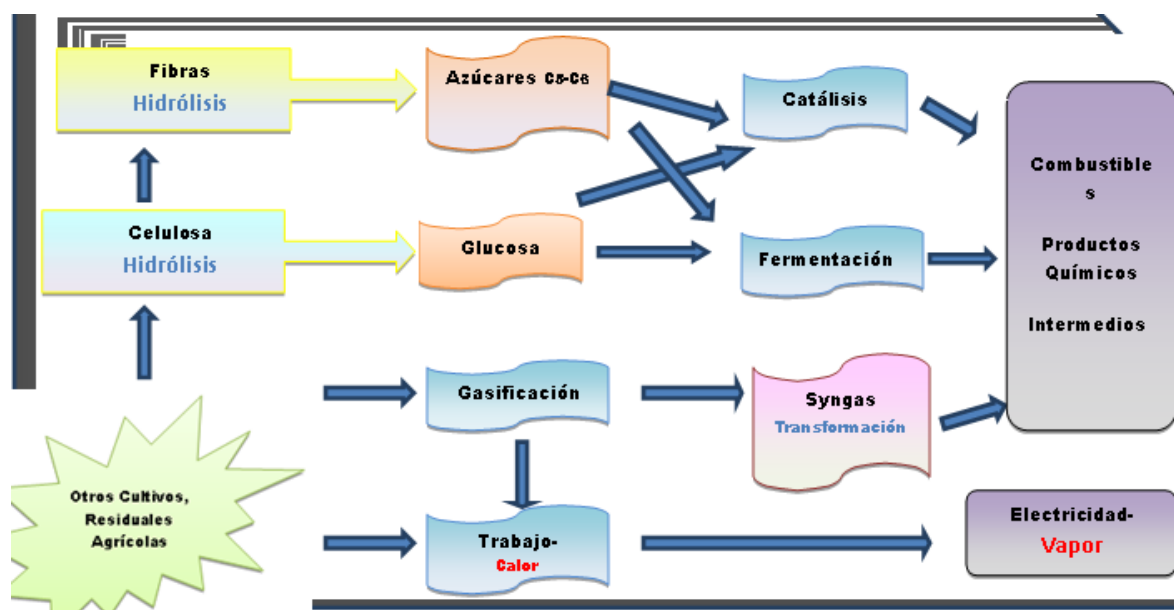


Figura I.5 Esquema básico de Biorrefinería

Para la fracción residual, que necesariamente es un porcentaje relevante del material, ha de someterse a una caracterización física-química, energética y composición elemental, con la finalidad de valorar su potencial aplicación, principalmente para la obtención de compost o como combustible.

Rijkens (1984) distingue entre métodos basados en la designificación (solubilizan lignina) y los basados en métodos de hidrólisis (solubilizan polisacárido). Este ha sido el origen del concepto de “biorrefinería del material lignocelulósico” por similitud al de refinería del petróleo. En este sentido, los MLC pueden ser aprovechados a través del empleo de la lignina, celulosa o los azúcares obtenidos como productos (Emmel y col., 2003).

Hoy día, se han probado esquemas de Biorrefinería más complejas a escala de laboratorio o piloto (Figura I.6), pero todavía no ha sucedido una implementación comercial importante (Clark, y col., 2007). Aunque es difícil la separación de los principales componentes de la biomasa sin degradar su estructura química. Dada la complejidad en composición y enlaces químicos y físicos no es posible la separación mediante tecnologías convencionales (Nimz y Casten, 1986). La resistencia de la matriz lignocelulósica a su degradación es una de las principales barreras económicas para el desarrollo de la “biorrefinería lignocelulósica” (Zhang y col., 2007).

La investigación en este campo es muy amplia y diversa y se genera con rapidez, pero suele centrarse en aspectos particulares, aunque diversos autores postulan esquemas más o menos complejos para fraccionamientos por etapas de distintos tipos de biomasa (Clark, y col., 2007; Koutinas y col., 2007). Por tanto se debe plantear cuales y como han de ser las etapas de fraccionamiento integral y que productos han de buscarse.

Las estrategias más prometedoras orbitan alrededor de la obtención de etanol a partir de productos de hidrólisis susceptible de uso como combustible para vehículos de transporte (Hamelinck y Faaij, 2006). Pero además, económicamente, sería preciso el aprovechamiento de las distintas fracciones poliméricas (lignina, hemicelulosas, celulosas y compuestos valorizables). Actualmente, la identificación de las mejores etapas de fraccionamiento del material lignocelulósico constituye uno de los campos de trabajo más interesantes de investigación y esfuerzos de desarrollo científico (Mosier y col., 2005) en un marco general de evaluación de los mejores MLC para su conversión y el contraste entre plataformas bioquímicas y termoquímicas de conversión (Duarte y col., 2007; Wright y Brown, 2007).

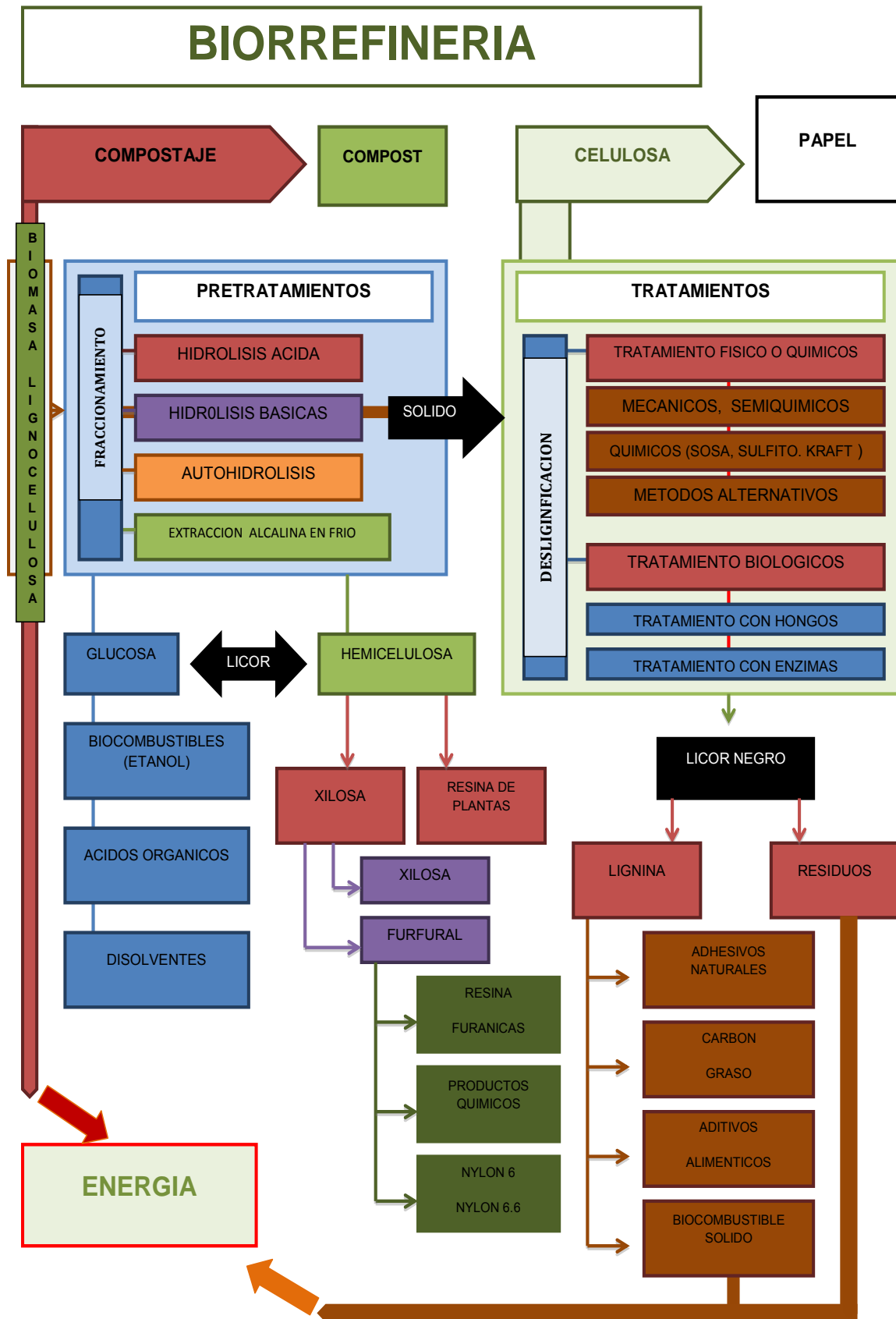


Figura I.6 Esquema de Fraccionamiento integral para los Materiales Lignocelulósicos

Para un correcto y máximo aprovechamiento integral y fraccionamiento del MLC se plantean distintas perspectivas y secuencias mediante diferentes etapas de deslignificación e hidrólisis (de hemicelulosas y/o celulosas). El proceso de deslignificación o liberación de las fibras por destrucción o debilitación de los enlaces que las mantiene unidas en una estructura bien cohesionada para formar la masa fibrosa (pasta), se puede hacer de varias formas: mecánicamente, con rendimientos entre 80-90%, semiquímicamente, con rendimientos entre 65-90% y químicamente, con rendimientos entre 40-60%. Dichos procesos se diferencian según consigan un mayor o menor grado de deslignificación. La hidrólisis de las fracciones hidrocarbonadas de la biomasa lignocelulósica puede llevarse a cabo con métodos químicos o biológicos, mediante el empleo, de ácidos diluidos o concentrados para el método químico y enzimas o microorganismos, para el método biológico (Nikolov y col., 2000; Ballesteros y col., 2002). Por otra parte, existen, en bibliografía, esquemas más o menos complejos para fraccionamientos por etapas de distintos tipos de biomasa (Koutinas, y col., 2007).

Se han propuesto procesos con una primera etapa de deslignificación con disolventes orgánicos buscando la preservación de la lignina (que los procesos alcalinos convencionales de obtención de pasta celulósica no permiten) y la posterior posibilidad de aprovechamiento de fracciones azucaradas u oligoméricas derivadas de los polímeros celulósicos y hemicelulósicos. Por ejemplo, el tratamiento con etanol desarrollado en los años 70 por la compañía General Electric para obtener biofuel y su derivación en el proceso Alcell (Yonghao y Van Heiningen, 1996), u otros procesos organosolv desarrollados (Formacell, Milox o Acetosolv); pero ninguno de ellos ha conseguido marcar la integración en un esquema de biorrefinería. Yawalata y Paszner (2006) postulan el proceso NAEM como prometedor, donde los compuestos disueltos serían recuperables para obtener azúcares fermentables, la lignina sin modificar para la que es previsible varias aplicaciones industriales xilitol, fertilizantes, etc. (Lora y Glasser, 2002), y la capacidad instalada podría ser sustancialmente menor que las actuales fábricas kraft de pasta celulósica. El proceso Lignol, utiliza una primera etapa etanol/agua al 50%, temperaturas de 200°C y presiones de 400 psi para extraer la máxima cantidad de lignina. Esta se recupera del licor

residual además de azúcares, oligómeros, furfural y ácido acético. Con una primera etapa de deslignificación organosolv, la tecnología de elección subsiguiente es una posthidrólisis enzimática debido a la particular accesibilidad de la enzima a la celulosa nativa (se elimina la protección de la lignina y las hemicelulosas), así como también a la no generación de inhibidores tras la deslignificación y además proporciona mejores rendimientos que la hidrólisis catalizada por ácidos (Pan y col., 2005). Los efectos no deseables que presenta son la incorporación de extraíbles y una parte de la fracción hemicelulósica a las lejías de deslignificación. De ahí que se plantee otra posibilidad en procesos con una primera etapa hidrolítica.

De las tres posibilidades básicas de hidrólisis de los polisacáridos: hidrólisis con ácidos, enzimática y por autohidrólisis, la última es la menos estudiada y más adecuada al fraccionamiento integral de la biomasa lignocelulósica. Utilizando agua a elevada temperatura, se produce la hidrólisis de los grupos acetilo a ácido acético. Este ácido actúa como catalizador produciéndose la solubilización total o parcial de las hemicelulosas. Pueden realizarse en dos etapas, una de prehidrólisis de hemicelulosas y otra de hidrólisis de celulosa, o combinarse con una segunda etapa oxidante con algún agente que solubilice/degrade la lignina dejando la celulosa en fase sólida o también con algún disolvente orgánico que realice esa deslignificación (Nguyen y col., 2000).

En la sección 3 se desarrollan más ampliamente los aspectos que tienen que ver con el fraccionamiento hidrolítico de la fracción fibrosa de los MLC que supone otro de los núcleos importantes de experimentación que constituyen el presente trabajo de Tesis Doctoral.

2. PRODUCCIÓN DE COMPOST A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

El compost, es el producto que se obtiene de la degradación aeróbica controlada (compostaje) de residuos orgánicos como son los restos de vegetales, de animales, excrementos, etc.

El compostaje se ha efectuado desde tiempos remotos y en la actualidad existen grandes plantas industriales de compostaje que se nutren de los residuos de ciudades o zonas altamente pobladas donde se comienza a organizar la recogida selectiva de basuras. En estas grandes plantas de compostaje industrial se utilizan tanto los residuos orgánicos de alimentos, agrícolas, ganaderos, forestales y lodos extraídos de las depuradoras de aguas residuales, pero también se está extendiendo en zonas rurales el compostaje doméstico y el colectivo.

En este campo, también la biomasa vegetal lignocelulósica cultivada con fines industriales, puede ser usada para producir el compost, como abono en agricultura y jardinería, aunque también se usa en paisajismo, control de la erosión, recubrimientos y recuperación de suelos.

Por estas razones, es de nuestro interés utilizar la gran diversidad de insumos vegetales amontonados para un proceso de compost y fermentación que producen un humus rico en nutrientes, tanto química como microbiológicamente.

2.1. Necesidades de Utilización del Compost

Desde hace algunos años se admite que la producción de energía a partir de biomasa vegetal ha de tener un pequeño pero significativo papel en las políticas energéticas locales y globales. Se han sugerido que los suelos marginales (degradados o contaminados) que no se usan con éxito para fines agrícolas y forestales puedan ser recuperados mediante la adición de residuos, enmiendas orgánicas o compost y empleados para la producción de cultivos

energéticos que podrían significar hasta un 5% de la energía primaria del mundo.

Puede plantearse un marco cíclico general en el que la adición al suelo de compost palia un problema ambiental asociado a los residuos (orgánicos y de los propios cultivos) y aumenta la productividad del suelo para usos industriales. Se trata de buscar una solución integrada para paliar el problema del tratamiento y reutilización de residuos orgánicos y de los propios cultivos aumentando la productividad y calidad de los suelos degradados y contaminados para obtener una biomasa vegetal que puede ser aprovechada con fines industriales y energéticos compatibles con las políticas sostenibilidad.

En este sentido, el suelo es un gigantesco sistema de biodegradación, capaz de incorporar residuos, enmiendas orgánicas y composts hasta hacerlos indistinguibles de sus propios componentes. Históricamente la humanidad ha utilizado el suelo como receptor de residuos, aunque estas formas tradicionales de deshacerse de los residuos no llegaban a superar la capacidad de incorporación/transformación del suelo, y por ello no provocaban efectos desfavorables para el medio ambiente y mejoraban la fertilidad del suelo y debido a su peligrosidad (incendios), nocividad (proliferación de vectores) o cantidad de MLC fácilmente degradable acumulado, es uno de los focos que más molestias genera, si no es gestionado correctamente. Además, la aplicación al suelo de una materia orgánica poco estabilizada puede dar lugar a la disminución de oxígeno en el ámbito radicular y a la elevación de la temperatura del suelo, que puede alcanzar niveles incompatibles con el desarrollo normal de la planta. Por todo esto, es aconsejable someter los residuos orgánicos (en nuestro caso, los derivados del propio cultivo de la especie leguminosa) a un proceso de estabilización como puede ser el compostaje.

La gestión de las fracciones fácilmente biodegradables (hojas, podas, y restos de limpieza de los MLC) ha sido, en general, anárquica hasta la implantación de Normativas y Planes de Higiene Rural. Los productores incineraban descontroladamente tales residuos, o los abandonaban con la finalidad de que se produjera su descomposición natural. Estas prácticas, aún en uso, han condicionado la aparición de impactos medioambientales y problemas

higiénico-sanitarios importantes. Además, estos residuos abandonados en el campo o incluso almacenados en centros de recogida, constituyen un excelente reservorio vegetal para los microorganismos (hongos, virus y bacterias) que asolan los cultivos en forma de plagas, produciendo daños económicos incalculables cada año.

Con la implantación de los Planes de Higiene Rural fomentados desde la Administración, se ha pretendido integrar sistemas de recogida, acopio, y transformación de este tipo de residuos, para evitar parte de los problemas mencionados. Sin embargo, a pesar de la validez de dichos planes, las alternativas actuales para los residuos, una vez acumulados, son escasas, restringiéndose casi exclusivamente a su biotransformación para la obtención de abonos orgánicos. El funcionamiento de estas empresas, sin embargo, es todavía incipiente, limitándose a utilizar tecnologías importadas de otros países, en donde se emplean para procesos de otra índole. Esta actividad empresarial es, con la infraestructura actual, incapaz de procesar el enorme volumen de residuos generados anualmente que se acumulan en estos centros, contaminando el medio y perdiendo una gran cantidad de materia orgánica de un potencial económico y ecológico considerable.

Se ha puesto de manifiesto que los cambios operados en la sociedad actual han hecho aumentar considerablemente los tipos de residuos, su cantidad y peligrosidad, de forma que resulta ineficaz la práctica tradicional de incorporarlos al suelo de manera incontrolada. Por otro lado, el cultivo intensivo de los suelos y el uso a veces excesivo e irracional de los fertilizantes minerales, determina el agotamiento de los suelos agrícolas, necesitándose el aporte de nuevas fuentes de materia orgánica que mejoren las propiedades físico-químicas del suelo y lo enriquezcan en aquellas sustancias que por su lenta mineralización constituyen la reserva de nutrientes. De esta manera queda justificada la necesidad de transformación de residuos con fines agronómicos.

Desde un punto de vista agrícola y forestal, la reutilización de residuos con una importante carga orgánica, ante el preocupante problema, cada vez más extendido, de la degradación de los suelos cultivados se revela como una de las mejores opciones para paliar el problema. Estos trabajos hacen especial

hincapié en la conveniencia de limitar la fertilización inorgánica y potenciar los aportes orgánicos a los suelos. Los resultados de esta línea de investigación suelen ser concordantes: el uso agronómico de los residuos estabilizados y composts debe realizarse cuidadosamente y se ha de tender al empleo de composts de calidad (Madejón y col., 2001). Con objeto de facilitar la difusión de la utilización agrícola de los residuos orgánicos y la buena aceptación entre los agricultores, habría, además, que procurar que el transporte fuese económico y que no se requiriesen prácticas agrícolas especiales en su manejo. Se puede afirmar que la generación de MLC en España es considerable, pero se encuentra en general muy diseminada. Por esta razón, quizás, los factores relacionados con el entorno socioeconómico, no han propiciado el establecimiento de líneas de investigación que aúnen la optimización del proceso con la minimización de los recursos económicos y debido a estas circunstancias, la investigación en la reutilización de MLC, tiene aún una gran capacidad de avance. Es por tanto urgente la búsqueda de soluciones rápidas, eficaces, rentables y ambientalmente beneficiosas.

Los MLC tras su degradación biológica se descomponen formando humus, ácidos húmicos y otros compuestos que enriquecen la fertilidad de un suelo. Este proceso, de forma natural, tarda como mínimo un año. Mediante la optimización en la elaboración del compost se pueden manipular las condiciones físicas y bioquímicas de materiales orgánicos para acelerar el proceso de descomposición y obtener compuestos húmicos en un lapso de tiempo menor que el de la naturaleza. Así pues, debido a que los residuos orgánicos y compost pueden aumentar la fertilidad y estabilizar la contaminación, esta práctica debe encontrarse entre las estrategias fundamentales en un programa de recuperación de suelos.

La adecuación ambiental y valorización global de estos materiales, a partir de la generación de los compost obtenidos y un modelo que integre todos los aspectos físicos y bioquímicos, puede suponer un avance en la mejora de la tecnología y valorización integral de estos residuos, la cual ha estado basada, en gran medida en el conocimiento obtenido de la experiencia. En este sentido se ha propuesto la evaluación de la degradación de los materiales lignocelulósicos,

el estudio de la influencia de los modos de operación (variables y valores adecuados) en las distintas fases así como distintos parámetros de calidad y madurez para que sirvan de base para un correcto dimensionamiento de equipos adecuados para controlar estos compuestos (Baby y col., 2005).

La obtención de un buen compost depende fundamentalmente de la composición y la preparación del MLC de partida, que puede experimentar variaciones en función de factores diversos, del proceso de compostaje y maduración, y del procesado final (refinado y depuración).

2.2. El Compost y el proceso de Compostaje

Haug (1993) define el compostaje como “la descomposición y estabilización biológica de substratos orgánicos, bajo condiciones que permiten el desarrollo de temperaturas termófilas como resultado del calor producido biológicamente, para producir un producto final estable, libre de patógenos y semillas, y que pueda ser aplicado de forma beneficiosa al suelo”.

Parámetros de Calidad del Compost

En una alta cantidad de casos reales, la calidad del compost no siempre satisface los requerimientos agrícolas. Se han creado índices que orientan sobre el valor agronómico de estos biofertilizantes. Los criterios para evaluar la calidad en general y la maduración en particular, se basan en la medición de las características físicas (evolución de la temperatura, humedad, granulometría), químicas (nivel y forma de los elementos minerales, presencia de compuestos odoríferos, metales pesados, grado de humificación) y pruebas biológicas que estiman el grado de toxicidad en plantas cuando los composts se utilizan. Debido a la variable composición química de los materiales de partida, métodos de análisis y adaptabilidad a un determinado propósito agrícola, no ha sido posible uniformizar ni precisar las normas de calidad en compost a nivel internacional. Un compost inmaduro y sin estabilizar puede provocar muchos problemas durante su almacenaje, distribución y uso. Durante el almacenaje se pueden crear zonas anaerobias generando problemas de olores y una disminución de la calidad del material por el posible desarrollo de componentes

fitotóxicos. Una vez el material ha sido aplicado al suelo, la continua descomposición de la que puede ser objeto puede tener efectos negativos sobre el crecimiento de las plantas.

La madurez depende del uso final que se le vaya a dar al material, y por lo tanto requiere de una valoración sobre si el compost producido es apropiado o no para el uso al que se le destina. De todas formas, para un adecuado uso del compost se requiere un producto estable y libre de componentes fitotóxicos (Barrena, 2006).

La descomposición de la materia orgánica se ve favorecida por la presencia de grandes cantidades de carbono fácilmente asimilable que son los carbohidratos, de los cuales el 80-95% se mineraliza durante la fase de compostaje. El carbono de los compuestos muy humificados o con ligninas es difícil de usar como fuente de energía, por lo que está sometido a una mineralización muy lenta y parcial. Cuando comienzan a escasear los compuestos fácilmente asimilables, se produce un descenso en la descomposición. Al cesar esta descomposición, se puede considerar que el producto está adquiriendo cierto grado de estabilización, por lo que el compost se puede considerar maduro.

La evaluación de la madurez de los compost ha sido considerada como uno de los grandes problemas en relación con la utilización de estos materiales, fundamentalmente en su aplicación agronómica (Tchobanoglous y col., 1994).

Los métodos de evaluación de la madurez de los compost se pueden clasificar en métodos: físicos, químicos, biológicos, tests de germinación, análisis espectroscópicos y grado de humificación (Barberis y Nappi, 1996).

En la Tabla I.1 puede apreciarse una clasificación de los distintos métodos que existen para evaluar la madurez en los composts.

Por otra parte, la utilidad agronómica de los residuos con posibilidad de ser compostados está en función de la disponibilidad de elementos nutritivos que posean. Los microorganismos sólo pueden aprovechar compuestos simples, y

por esta razón, las moléculas más complejas se rompen en otras más sencillas (por ejemplo las proteínas en aminoácidos y estos en amoníaco) y pudiendo así ser asimiladas (Castaldi y col., 2005). Entre los elementos que componen el sustrato destacan: C, N, y P, macronutrientes que son fundamentales para un compost de calidad.

3. FRACCIONAMIENTO POR AUTOHIDRÓLISIS DE LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

Como se ha mencionado antes, es difícil la separación de los principales componentes de la biomasa sin degradar su estructura química, dada la complejidad en composición y sus enlaces químicos-físicos utilizando tecnologías convencionales. La resistencia de la matriz lignocelulósica a su degradación es una de las principales barreras económicas para el desarrollo de la “biorrefinería lignocelulósica”. Se han propuesto hasta ahora procesos con una primera etapa de deslignificación con disolventes orgánicos buscando la preservación de la lignina (que los procesos alcalinos convencionales de obtención de pasta celulósica no permiten) y la posterior posibilidad de aprovechamiento de fracciones azucaradas u oligoméricas derivadas de los polímeros celulósicos y hemicelulósicos, pero ninguno de ellos ha conseguido marcar la integración en un esquema de biorrefinería.

En los años 80 se introduce el concepto de fraccionamiento con la intención de solucionar la ambigüedad de la noción que se tenía sobre la separación de los componentes. El objetivo principal del fraccionamiento es la separación y recuperación máximas de los constituyentes del material lignocelulósico, preservando al máximo sus propiedades para conseguir una utilización industrial independiente de cada una de las fracciones poliméricas. Para lograr este objetivo se pueden combinar unas condiciones de pretratamiento adecuadas con un tratamiento fisicoquímico posterior. Las diferentes tipos de fraccionamiento que existen son: Hidrólisis Ácida, Hidrólisis Básica, Extracción Alcalina en frío y Autohidrólisis.

Tabla I.1. Clasificación de los Métodos de Evaluación de la Madurez

Métodos Físicos	<ul style="list-style-type: none"> *Olor *Temperatura *Color
Métodos Químicos	<ul style="list-style-type: none"> *Relación C/N: *Relación C/N en el extracto acuoso *Relación N-NH₄⁺/N-NO₃ en extracto acuoso *Variación del Contenido en Polisacáridos *Presencia de Compuestos reductores *Contenido de Cenizas. *Grado de descomposición. *Variación del Ph. *Análisis del contenido en Ácidos Volátiles *Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) *Porcentaje de descomposición
Métodos Microbiológicos	<ul style="list-style-type: none"> *Indicadores de Actividad Microbiana *Métodos Respirométricos. *DQO. *DBO. *Test de Germinación. *Test de Crecimiento.
Métodos de análisis Espectroscópicos	<ul style="list-style-type: none"> *GC – MS *FT IR
Métodos del Grado de Humificación	<ul style="list-style-type: none"> *Cromatografía Circular. *Extracción de Sustancias Húmicas *Densidad Óptica (DC)

El proceso de autohidrólisis es un tipo de fraccionamiento que consiste en someter el material lignocelulósico a altas temperaturas, por vapor de agua a presión, durante un corto período de tiempo y llevarlo de nuevo a presión normal. Desde el punto de vista químico, algunos grupos acetilos presentes en las hemicelulosas son hidrolizados produciendo ácido acético que, a las elevadas temperaturas del proceso, catalizan la hidrólisis de las hemicelulosas (autohidrólisis) para dar oligosacáridos solubles en agua. También los enlaces

lignina-hidratos de carbono, que aseguran la cohesión, se destruyen parcialmente y la lignina se funde y despolimeriza formando gotas al enfriarse con lo que se facilita su posterior extracción.

En este capítulo, se desarrollan más ampliamente los aspectos que tienen que ver con el fraccionamiento hidrolítico de la fracción fibrosa de los MLC que supone otro de los núcleos importantes de experimentación que constituyen el presente trabajo de Tesis Doctoral.

3.1. Características de la Autohidrólisis de las Hemicelulosas

El origen del término autohidrólisis data del año 1956 con las investigaciones de Ritcher sobre las reacciones de prehidrólisis de la madera, tanto con ácidos diluidos como en disoluciones acuosas, enfocadas hacia la solubilización de las hemicelulosas (Conner 1984).

Los procesos hidrotérmicos, en general, se basan en la mayor susceptibilidad a la hidrólisis de las hemicelulosas frente a la celulosa. La hidrólisis de los polisacáridos se basa en el ataque de un protón al enlace éter heterocíclico (llamado también enlace glucosídico) que une los monómeros de los polisacáridos. Cuando se tratan los MLC en medio acuoso a temperaturas entre 150-250°C, los protones generados por la auto-ionización del agua actúan como catalizadores de la hidrólisis de las hemicelulosas, atacando, entre otros, a los grupos acetilo (presentes en los heteropolímeros hemicelulósicos en forma de ésteres), que se liberan en forma de ácido acético. Esta formación de ácido acético tiene especial importancia a partir de 150°C (Carrasco y col., 1986).

El mecanismo de reacción de la despolimerización de xilanos en medio ácido consta de las siguientes etapas:

- Protonación del oxígeno éter heterocíclico.
- Ruptura del enlace éter heterocíclico con formación del carbocatión (etapa determinante de la velocidad de la reacción).
- Solvatación del carbocatión con una molécula de agua.
- Regeneración del protón y formación de la molécula de xilosa.

En términos generales, podemos decir que un azúcar en conformación β se hidroliza más rápidamente que en α y que las furanosas (de las que la arabinosa es el único caso en los MLC) se hidrolizan más rápidamente que las piranosas. Los sustituyentes también influyen en la velocidad de reacción: por ejemplo, grupos como el carboxílico estabilizan el enlace glucosídico. (Fengel y Wegener, 1984).

Otras reacciones de interés en medio ácido son las de deshidratación de azúcares. Los compuestos que presentan mayor interés al producirse en mayor cantidad, son el furfural, que surge de la pérdida de tres moléculas de agua por las pentosas, y el HMF (5-hidroximetil-2- furfural) por pérdida de tres moléculas de agua en las hexosas. El HMF puede descomponerse a su vez en ácido levulínico y fórmico. Los productos de deshidratación (furfural, HMF, ácido levulínico y ácido fórmico) pueden descomponerse para dar lugar a otras sustancias menos conocidas que suelen agruparse bajo la denominación genérica de productos de descomposición o de condensación.

El proceso elegido para la realización del presente estudio es la autohidrólisis debido a las ventajas que presenta ésta frente a los otros citados anteriormente:

- Minimización de la formación de productos de degradación (Lamprey y col., 1985) ya que se opera en condiciones más suaves.
- Las alteraciones físico-químicas que estos tratamientos provocan, al eliminar las hemicelulosas que actúan de puente entre la lignina y la celulosa y al despolimerizar parcialmente la lignina, facilitan posteriores procesos de separación de la lignina y la celulosa.

También presenta ventajas ecológicas y económicas, al no emplear ácidos, que se resumen en:

- No es necesaria una posterior neutralización del ácido evitando el manejo de lodos (Conner y Lorenz, 1986).
- No hay problemas de corrosión (Abatzoglou y col., 1992; Saska y Ozer, 1995) debido al moderado pH al que se opera.
- Menor contaminación.

3.2. Productos de la Autohidrólisis de las Hemicelulosas

Entre los productos que pueden encontrarse tras la autohidrólisis de los MLC tenemos: Productos de solubilización de las hemicelulosas, fundamentalmente xilooligosacáridos, disoluciones de azúcares hemicelulósicos, residuos sólidos aptos para la hidrólisis enzimática y fracciones de lignina susceptibles de ser empleadas en alimentación.

Los xilooligosacáridos (XO) son oligómeros de azúcares compuestos fundamentalmente por unidades de xilosa y poseen aplicaciones en diversos campos:

- Agricultura: como estimulantes y aceleradores del crecimiento.
- Alimentación Animal: para animales domésticos y para peces.
- Campo Farmacéutico: para prevención y tratamiento de enfermedades gastrointestinales y problemas de pelo y piel.
- Alimentación Humana: ingredientes de alimentos reforzados, alimentos especiales (dietas antiobesidad).

La aplicación de una etapa de autohidrólisis puede solubilizar la casi totalidad de las hemicelulosas a oligosacáridos y monosacáridos (55-99%, Allen y col., 1996). Una interesante aplicación de estos licores, en vista de su elevado contenido hemicelulósico, es la vía fermentativa para obtener compuestos como etanol o xilitol. Normalmente se realiza, con estos licores, una etapa de posthidrólisis en medio ácido que puede liberar productos de degradación de los azúcares, como el furfural y el HMF, ácidos orgánicos (principalmente el ácido acético, aunque pueden aparecer pequeñas cantidades de fórmico y/o levulínico) y compuestos derivados de las fracciones solubilizadas de la lignina (Lee y col., 1999).

El residuo sólido resultante está compuesto principalmente por celulosa y lignina, siendo posible realizar la hidrólisis enzimática con muy buenos rendimientos (70 al 100% tras 1-3 días, medidos como celulosa convertida en glucosa respecto a la contenida en la materia prima) (Ramos y col., 1993; Miceli

y col., 1996; Weil y col., 1997a, 1997b) siendo, por tanto, un producto con alta capacidad de valoración para este fin.

Los XO son estables térmicamente (hasta 100°C). Como ingredientes de alimentos, los XO tienen un buen aroma y son agentes no cariogénicos (Kazumitsu y col., 1987, 1996, 1997; Kazuyoshi y col., 1998) y bajos en calorías, lo que favorece su utilización en dietas de adelgazamiento (Toshio y col., 1990; Taeko y col., 1998). También se ha comprobado que los XO son fuente de carbono para bacterias intestinales beneficiosas (Okazaki y col., 1991).

4. PRODUCCIÓN DE PASTA CELULÓSICA

La separación de la lignina del resto de carbohidratos de la madera es esencial en la fabricación de pulpas celulósicas que se utilizan posteriormente para la producción de papel o de derivados (Casey, 1990). Los procesos de fabricación de pasta de celulosa que se emplean habitualmente y que en consecuencia son objetivo de estudios más exhaustivos son los procesos para la fabricación de pastas papeleras y sus respectivos blanqueos. En el caso de aislamiento y purificación de pastas de disolución estos procesos se deben modificar las condiciones de operación en función de las especificaciones de la celulosa final que se desea obtener (DP, cenizas, y lignina, hemicelulosas residuales) (Casey, 1990). La deslignificación se lleva a cabo por solubilización de la lignina y separación de las fibras. A gran escala no puede llevarse a cabo con facilidad mediante la utilización de disolventes orgánicos a pesar de que se pueden obtener buenos rendimientos, por lo que los procesos comerciales de deslignificación se basan en procedimientos que inducen a la lignina a hacerse soluble en medios acuosos. Y debido a que la lignina no es soluble en agua, estos procesos de delignificación, emplean en su mayoría ácidos o álcalis que incrementan las propiedades hidrofílicas de estos componentes.

El proceso de pulpeo u obtención de una suspensión de fibras en agua, consta de varias fases (Fengel y Wegener, 1984; García-Hortal y col., 1984):

- Preparación de la Materia Prima: son operaciones tales como el lavado de troncos, corte, descortezado y astillado que facilitan el tratamiento posterior.
- *Obtención de la Pasta*: se realizan de diversas formas (métodos químicos, mecánicos y químico-mecánicos), según la calidad que se desea obtener.
- *Lavado*: se realiza para eliminar las sustancias disueltas que acompañan la pasta.
- *Depuración y Acondicionamiento*: las fibras se tratan para dejarlas sin sustancias extrañas y con un tamaño y espesor adecuado para procesos posteriores.
- *Blanqueo*: consiste en la eliminación de la lignina y componentes coloreados de la pasta.

4.1. Los Procesos de Producción de Pasta Celulósica

Durante más de 2000 años, la fabricación del papel ha tenido una influencia significativa en el desarrollo de la civilización (Turner, S., 1991). Su consumo actual en todo el mundo excede las 300 millones de toneladas al año, con una expectativa de aumento significativo en el futuro, situando a esta industria entre las más grandes del mundo. La principal fuente de fibra para la producción de pasta en este siglo ha sido la madera procedente de los bosques de coníferas aunque mas recientemente ha aumentado la utilización de bosque tropicales, boreales y cultivos alternativos.

Al sector de la pasta celulósica y el papel, se le pueden atribuir además toda una serie de beneficios ambientales asociados con la lucha contra el cambio climático y toda una serie de beneficios sociales y económicos. Concretamente, se influye positivamente en el incremento de la superficie arbolada, en la preservación de los bosques naturales, en el eficaz control de la erosión, en la existencia y permanencia en el tiempo de la madera como recurso renovable, en la formación de eficientes sumideros de CO₂, supone además una gran aportación al desarrollo social y la generación de empleo directo e indirecto, también implica una reducción del déficit español de madera y, por lo tanto, una dinamización del crecimiento sostenible del sector forestal.

Igualmente con el paso del tiempo ha ido mejorando los procesos de producción de papel y se ha ido implementando tecnología, presentándose así diferentes procesos para la obtención de pastas celulósicas, que se pueden englobar en tres grandes grupos convencionales; mecánicas, semiquímicas y químicas (Tabla I.2). Dichos procesos se diferencian según consigan un mayor o menor grado de deslignificación de la madera. En los procesos de obtención de pastas mecánicas, apenas sucede esa deslignificación o extracción de lignina, y en estos procesos las fibras no llegan ni a individualizarse, consiguiéndose así rendimientos altos. Esa deslignificación y esa individualización de fibras va teniendo mayor interés en los procesos semiquímicos y aún más en los químicos, teniendo estos últimos rendimientos mucho menores en pasta celulósica (Casey, 1990).

A la hora de elegir uno de estos procedimientos para obtener pasta a partir de una materia prima determinada, tendremos que tener en cuenta dos factores importantes: finalidad de la pasta obtenida y tipo de materia prima de partida.

A continuación se describe brevemente los dos principales procesos de producción de las pastas, con el objetivo de remover la lignina para liberar la fibra celulósica de los otros componentes.

4.1.1. Pastas mecánicas

Se obtiene a partir de un proceso por el cual la madera es molida y triturada mecánicamente para producir la desfibración; siendo sometida a altas temperaturas y presiones, un rociado de agua asegura el control de la temperatura y sirve de vehículo de transporte de la pasta resultante o pulpa. Posteriormente la pasta es clasificada, lavada y eventualmente blanqueada. Este proceso requiere un alto consumo energético. La celulosa mecánica, se caracteriza por tener un alto rendimiento, normalmente entre un 85% y 95%, pero la lignina remanente en el producto puede oxidarse generando el color amarillo que caracteriza a los periódicos viejos. Esta celulosa es menos resistente que la química, no por la presencia de la lignina sino porque las

fibras que en ella están contenidas han sido cortadas en el proceso de fabricación.

Tabla I.2. Clasificación de las Pastas Celulósicas

<p>Pastas Mecánicas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Puramente Mecánica: de Molinos de Refinador (RMP) Termomecánica(TMP) • Quimicomecánica • Quimicotermomecánica 				
<p>Pastas Semi- Químicas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfito Neutro (NSSC) • Sulfito Acido. • Bisulfito • Sulfito Alcalino • Sulfato • Sosa en Frío • Sin Azufre 				
<p>Pastas Químicas</p>	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> • Ácidas • Alcalinas </td> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> Sulfito Neutro Sosa Sulfato o Kraft </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> • Otros Procesos (sin Azúfre) </td> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> Oxidantes Hidrotropicos Extracción con disolventes Orgánicos </td> </tr> </table>	<ul style="list-style-type: none"> • Ácidas • Alcalinas 	<ul style="list-style-type: none"> Sulfito Neutro Sosa Sulfato o Kraft 	<ul style="list-style-type: none"> • Otros Procesos (sin Azúfre) 	<ul style="list-style-type: none"> Oxidantes Hidrotropicos Extracción con disolventes Orgánicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ácidas • Alcalinas 	<ul style="list-style-type: none"> Sulfito Neutro Sosa Sulfato o Kraft 				
<ul style="list-style-type: none"> • Otros Procesos (sin Azúfre) 	<ul style="list-style-type: none"> Oxidantes Hidrotropicos Extracción con disolventes Orgánicos 				

El papel hecho a partir de este proceso es suave, voluminoso, absorbente y opaco y va destinado a la fabricación de papel para periódicos pero hay pastas mecánicas de gran pureza y fineza muy apropiadas para libros y otros papeles especiales.

4.1.2. Pastas químicas

El objetivo de los procesos químicos de obtención de pastas celulósicas es degradar y disolver la lignina, dejando la mayor parte de la celulosa y la hemicelulosa de forma intacta en las fibras. En la práctica, los métodos de obtención de pulpas químicas son capaces de eliminar la mayor parte de la lignina; también degradan una cierta cantidad de hemicelulosas y celulosa, por

lo que el rendimiento en pulpa es bajo en relación al pasteado mecánico, usualmente entre el 40-60% de la materia prima original.

En el pasteado químico, las astillas de madera se combinan con agua y productos químicos y se calientan a temperatura y presión elevadas hasta que se separan las fibras de celulosa, dicho de otro modo la madera se somete a una cocción con los productos químicos adecuados, generalmente hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S) en solución acuosa, solución denominada licor blanco, a alta temperatura y alta presión. El efluente líquido está compuesto principalmente por sólidos suspendidos (fibras) y productos de degradación de la lignina. Los residuos sólidos corresponden a rechazos de pulpa y nudos de la madera.

De todos los procesos químicos conviene destacar:

- Procesos ácidos: proceso al sulfito
 - Procesos alcalinos: proceso a la sosa y proceso kraft.
 - Procesos que utilizan disolventes orgánicos.
- *Proceso Kraft*

Es el proceso de pastero más utilizado en el mundo. Entre los productos químicos utilizados son la soda y el sulfuro de sodio que hacen parte de la primera etapa de tratamiento de la madera que se destina finalmente a la confección de papel. Posteriormente la celulosa cruda se blanquea con productos clorados, cloro y dióxido de cloro, productores directos de dioxinas. Las astillas del MLC son transportadas a los digestores, donde se cuece con sosa cáustica, sulfato sódico y carbonato cálcico, a 200 °C y alta presión para reducir los trozos a una pulpa, en una solución de licor blanco compuesto por hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. La pulpa es enjuagada con agua para arrastrar los líquidos de cocción y recuperar los compuestos químicos utilizados. La pasta es filtrada y espesada al quitarle agua, donde se separan las fibras y el licor residual (licor negro). La pulpa obtenida se clasifica, limpia, espesa y almacena.

- *Pasteo Químico al Sulfito*

El proceso productivo es similar al Kraft, excepto que como licor blanco utiliza bisulfito de sodio.

4.2. El Sector Industrial en España. Situación Actual y Perspectivas

Con objeto de justificar la necesidad de investigación y utilización de materias primas alternativas, se intenta de ofrecer una visión general de la situación económica del sector en España dado el déficit que aparece en los últimos años. También para plantear alternativas a un sector que ante los fenómenos de deslocalización industrial a escala planetaria se enfrenta a disminuir progresivamente su presencia en las economías industrializadas, o bien a innovar e incorporar nuevos procesos y productos químicos para mantener el núcleo de dichas industrias en dichos países.

La industria papelera actual es un sector en expansión enmarcado en el concepto de la sostenibilidad industrial. Ello supone utilizar procesos tecnológicamente limpios, eficientes, responsables y de hecho, el sector de la pasta celulósica y el papel en España es líder en los procesos de recuperación y reciclaje. Actualmente, el 60% del papel que se consume se recupera, con lo que ello conlleva de generar riqueza y mejora de la calidad de vida. Estas ideas se han manifestado en una evolución, que por ejemplo, entre 2004 y 2006 suponen una racionalización en el uso de combustibles (62% gas, 32% biomasa), reducción de emisiones (-2% CO₂, -8%SO₂, -6% NO_x), disminución del agua utilizada (-5%) y blanqueo de celulosa sin cloro molecular (-16%) (Informe estadístico de la Asociación de Productores de Pasta y Papel en España –ASPAPEL-). Además del proceso industrial, el concepto de sostenibilidad papelera debe también introducirse en el ámbito forestal y la gestión forestal sostenible.

En los últimos veinte años, la producción de pasta y papel cada vez se incrementa a nivel mundial (Anexos II y IV) y en España se ha más que duplicado, ya que en el año 2007 el consumo total de papel en España ascendía a 7,7 millones de toneladas anuales, mientras en el año 1997 era de 5,6 millones

de toneladas y en el año 1987 fue de 3,5 millones de toneladas. En el 2007 las importaciones de papel y cartón (3.8 millones de toneladas) son sensiblemente mayores a las exportaciones (2.9 millones de toneladas). Por otra parte, subdivididas en pasta celulósica y papel, en el año 2006 se dedicó a la exportación el 44% de la producción de papel y en el 2008 el 46.2%. En cuanto a la exportación de celulosa en el 2006 fue de 47.6% y en el 2008 de 53.3%. Específicamente estas exportaciones de papel y celulosa se dirigen fundamentalmente a la UE con un 71% en el caso del papel y de un 95% para la celulosa. Las exportaciones se han incrementado en los últimos años (Anexo II), haciendo mas presencia de España en el exterior, llegando a ocupar el 4º lugar en exportación de celulosa de la Unión Europea y uno de los diez primeros del mundo.

Por los datos expuestos y los que se muestran en el ANEXO II se comprueba que existe un alto interés de las empresas del Sector por otros materiales y procesos alternativos, y de hecho en lo que se refiere a colaboraciones o trabajos del Grupo de Investigación, la Empresa Nacional de Celulosas (en su factoría de San Juan del Puerto, Huelva) utiliza ya esta y otras especies vegetales usadas en estos trabajos. Se plantea su ensayo experimental para la obtención de energía, caracterización química y tras procesos de degradación en almacenamiento. Concretamente se está utilizando biomasa vegetal leñosa constituida por subproductos de sus plantaciones de eucalipto, de parcelas experimentales de estas y otras especies de alto rendimiento como las del género *Leucaena* y de otras fuentes externas. Se ha de indicar que el Grupo Empresarial ENCE está financiando trabajos, al amparo de los artículos 68/83 de la LOU, que se desarrollan en el Grupo de Investigación en el que se han enmarcado estos trabajos, para la caracterización energética y elemental de aportes de biomasa propios y externos.

5. EL GENERO LEUCAENA COMO FUENTE RENOVABLE DE MATERIAS PRIMAS

La justificación de la utilización de vegetales alternativos para la producción de pasta celulósica y papel está, por un lado, en que se ha

incrementado mucho el empleo de maderas clásicas para la producción de pasta celulósica y papel (Atchinson, y col., 1998), por lo que en algunos lugares ha empezado a producirse un problema de escasez de materias primas, y por otro lado, las ventajas que presenta en factores tales como el mayor rendimiento en biomasa, la puesta en valor de terrenos agrícolas marginales, la regeneración de suelos degradados, los efectos relacionados con la contestación social asociada a la introducción de monocultivos en determinadas áreas forestales o el estudio de MLC con las mejores aptitudes hacia la obtención de energía, pasta celulósica y otros productos químicos (García, y col., 2008, Caparrós, y col., 2007), hacen de los vegetales alternativos una fuente renovable de materia prima fundamental en la actualidad.

5.1. Leucaenas

El nombre genérico de la *Leucaena* procede del griego *leukos*, que significa "blanco", refiriéndose al color de las flores.

En varios países de América Central se ha estudiado esta especie leguminosa para la restauración del suelo, debido a su rápido crecimiento, su alta capacidad en producir forraje rica en proteína y excelente fijación del nitrógeno en la biosfera.

La *Leucaena* (Figura I.7) produce un follaje persistente ya que se desfolia un poco en invierno siendo apetecible para los bovinos, ovinos y caprinos. Es una planta rústica que vegeta bien en distintos suelos por su fácil adaptación a diferentes condiciones de humedad, aridez y salinidad de los terrenos, por tanto, es ideal para repoblar zonas marginales. Se multiplica con rapidez, llegando incluso a convertirse en invasiva. Actualmente, se cultiva en los trópicos como planta forrajera, para ganado ovino, donde es difícil que crezca otra especie vegetal. La mayoría de veces, quedan unas ramas procedentes de la tala que no tienen aplicación, pudiéndose emplear como material lignocelulósico para la producción de pasta para papel.

El uso industrial y la valorización de *Leucaenas* (en este estudio *Leucaena diversifolia* y *leucocephala*) tiene 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.



Figura I.7. *Leucaena diversifolia*

La *Leucaena* es un ejemplo de un cultivo de alto rendimiento susceptible de explotarse en rotaciones cortas, de entre 1 y 3 años de crecimiento. Apenas se encuentran referencias bibliográficas referentes a la utilización industrial de *Leucaena diversifolia* aparte de las originadas en el Grupo de Investigación (Díaz y col., 2007; López y col., 2008; Alfaro y col., 2009). Si se encuentran estudios sobre otras especies del género *Leucaena* (concretamente *Leucaena leucocephala*) que han estudiado autores como González y col., 2008; Khristova y col., 1988 y Jiménez y col. 2007 entre otros

En general, es una especie de rápido crecimiento y propagación, con una longevidad aproximada de 50 años. Entre sus principales características físicas se encuentra que es un árbol de 6m a 20 m de alto, de copa abierta y forma irregular. Tiene unas cabezuelas con aproximadamente 80 a 100 flores de color rosado de 1cm a 2,5cm de diámetro. Sus frutos son vainas oblongas, divididas en capítulos florales de 30 o más vainas, de 10cm a 20 cm de largo por 1cm a 2,3 cm de ancho, verdes cuando tiernas y rojizas de maduras; conteniendo de 15 a 20 semillas por vaina. Prospera en ambientes adversos y se adapta a una amplia variedad de suelos. Crece en sitios secos hasta húmedos, desde neutros

hasta alcalinos siempre y cuando los suelos sean bien drenados, no compactos ni muy ácidos. Muestra un incremento medio anual de 2,8 m en altura y 2,4 cm de diámetro. El crecimiento es lento en las primeras etapas de desarrollo de la planta. Se han desarrollado más de cien variedades para diferentes condiciones de clima, suelo y usos.

Por otra parte, tiene una muy buena capacidad para formar forraje, con un alto contenido de proteína 27% y vitaminas, calcio y potasio. Presenta un porcentaje de digestibilidad 60 – 70%, ideal para alimentación de animales rumiantes, pero no para animales mono gástricos, debido a que tiene un contenido alto de un aminoácido tóxico la mimosina que puede causarles daño. Los rumiantes poseen una bacteria que contrarresta el efecto de este aminoácido.

5.2. Utilización y principales Usos

Su primer interés radica en su carácter de “árbol leguminoso” con una importante capacidad de adaptación a las condiciones ecológicas del clima mediterráneo, alta producción de biomasa, efectos beneficiosos en la restauración de suelos degradados, y propiedades adecuadas al cultivo intensivo.

Por su uso para mejorar la fertilidad y la estabilización de los suelos, se utiliza frecuentemente para controlar la erosión, rehabilitar terrenos degradados y sitios donde hubo explotación minera y en la reforestación de cuencas denudadas, laderas y pastizales. Según estudios realizados, la *Leucaena diversifolia* contribuye a la fijación del nitrógeno atmosférico ($100-600 \text{ Kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$).

Su uso ornamental es muy común, ubicando esta especie en la orilla de caminos o como árbol de sombra alrededor de viviendas. Por su gran tamaño y fuerte fijación al suelo se le puede utilizar como barrera rompe vientos y contra incendios.

Su madera se usa para postes de cerca, así como para postes de alambrado eléctrico y de construcción. La madera es también adecuada para muebles y tableros de partículas.

A gran escala, se han establecido plantaciones para proveer combustible a generadores de energía eléctrica, fábricas e instalaciones procesadoras de productos agrícolas.

En muchas partes de los trópicos se usa como una siembra acompañante en plantaciones de cacao, café, té y vainilla.

En el presente trabajo, la *Leucaena diversifolia* y la *Leucaena leucocephala* estudiadas se seleccionaron de entre 6 variedades diferentes de *Leucaena* (*L. colinsii*, *L. diversifolia*, *L. salvadorensis*, y 3 variedades de *L. leucocephala*: India, Honduras y la variedad mejorada K366) que habían sido 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 como materia prima para la fabricación de pasta celulósica y papel en sucesivos periodos de corta de 1 y 2 años de crecimiento (Díaz y col. 2007; López y col. 2008). En este trabajo se planteó también la caracterización química y morfológica para las distintas cosechas para la *L. diversifolia* y *L. leucocephala*.



II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

(Leucaena diversifolia)

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

6. OBJETIVO GENERAL

Las presiones ambientales, el déficit energético y la necesidad de materias primas renovables para el Sector Químico e Industrial, impulsa cada vez más a la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas para obtención de energía y otros productos dentro de un marco de renovabilidad y sostenibilidad ambiental. En el caso de la pasta celulósica, sigue predominando un uso mayoritario de especies madereras pero es cada vez más importante, el papel que puedan jugar recursos alternativos de especies de crecimiento rápido que sustituyan o complementen a las materias primas tradicionales.

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo principal estudiar la valoración integral de variedades seleccionadas del género *Leucaena*, como fuente alternativa de materia prima, para la obtención de productos de un modo más respetuoso con el medio ambiente (dentro de un esquema de desarrollo sostenible).

Concretamente, se estudia el aprovechamiento integral de dos variedades del género *Leucaena* (*Leucaena diversifolia* y *Leucaena. leucocephala*) por su alto rendimiento en biomasa, mediante autohidrólisis y procesos seleccionados dentro del concepto de biorrefinería.

7. OBJETIVOS ESPECIFICOS

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

- Realizar la caracterización físico-química de las materias primas (variedades *diversifolia* y *leucocephala* del género *Leucaena*) y sus fracciones empleadas para la elaboración de compost, en el fraccionamiento hidrolítico y en pasta celulósica, mediante la aplicación de normas específicas internacionales.
- Valorar en forma preliminar las posibilidades del aprovechamiento fraccionado de variedades seleccionadas del género *Leucaena* utilizando la fracción de podas, hojas y ramas finas para la obtención de compost de alta calidad.
- Determinar los intervalos de operación óptimos del proceso de compostaje, con vistas a obtener compost de alta calidad y estabilidad en el mínimo tiempo posible.
- Evaluar la degradabilidad selectiva de los distintos componentes de la biomasa durante el compostaje.
- Estudiar el fraccionamiento por autohidrólisis de la fracción maderera de *Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala* en distintas condiciones de proceso.
- Caracterizar químicamente las fracciones líquidas y sólidas posthidrólisis con vistas a la valorización y optimización del proceso en cuanto al aprovechamiento de azúcares hemicelulósicos y oligómeros.
- Caracterizar energéticamente las materias primas (*Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala*) y las fracciones sólidas posthidrólisis obtenidas en distintas condiciones de operación del proceso de autohidrólisis.
- Obtener pasta celulósica y papel a partir de la fracción sólida posthidrólisis. y evaluar sus características.

El trabajo se enmarca dentro de las líneas de investigación desarrolladas en el Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica 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 compostaje de residuos orgánicos y de la fracción no fibrosa de cultivos alternativos a los alimentarios, procesos de autohidrólisis de biomasa lignocelulósica para el aprovechamiento de la fracción hemicelulósicas (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 a las madereras

tradicionales y estudios de caracterización energética de distintos tipos de materiales lignocelulósicos.

Estos estudios dentro del grupo de investigación, comenzaron inicialmente en el marco del Proyecto: “Desarrollo y optimización de nuevos procesos de obtención de pastas celulósicas. II. Compostaje y prehidrólisis”. CTQ2004-06564-C04-04/PPQ, financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología. Investigador Principal, D. Manuel Jesús Díaz Blanco y ha continuado su desarrollo dentro de los siguientes:

- Optimización del proceso de compostaje de Residuos Sólidos Urbanos para minimizar sus efectos ambientales”. CTM2007-0113/TECNO, financiado por Dirección General de Investigación. Ministerio de Ciencia y Tecnología (CICYT). Investigador Principal, D. Manuel Jesús Díaz Blanco.
- Biorrefinería de materias primas alternativas a las convencionales. Obtención de pasta celulósica y otros productos de fraccionamiento”. CTQ2006-10329/PPQ, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia. Investigador Principal, D. Francisco López Baldovín.
- Producción y biorrefinería de especies vegetales de alto rendimiento en biomasa. Tecnologías limpias de fraccionamiento”. AGL2009-13113-C03-01 (Subprograma FOR), financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Investigador Principal, D. Francisco López Baldovín.

8. PLAN DE TRABAJO

Entre las vías de gestión más usuales para los MLC se han seleccionado las que, dentro de un esquema de fraccionamiento integral del material lignocelulósico (Figura II.1), se han considerado más adecuadas para la leucaena, (concretamente *Leucaena diversifolia* y *leucocephala* objetos de este estudio).

Los objetivos expuestos en el punto anterior, se abordaron a partir del siguiente Plan de Trabajo:

8.1. Revisión Bibliográfica

La búsqueda de nuevas materias primas capaces de atender el déficit energético y de productos químicos posibilita cada vez más la utilización de la biomasa lignocelulósica como fuente de recursos renovables. Bajo esta premisa inicial, los Proyectos: “Aprovechamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta para papel y subproductos”, PPQ2003-03913-C02-02 y “Desarrollo y optimización de nuevos procesos de obtención de pastas celulósicas. Compostaje y prehidrólisis”, CTQ2004-06564-C04-04/PPQ, supusieron el inicio de la proposición de utilización integral por fraccionamiento del material lignocelulósico como la principal fuente renovable y medioambientalmente respetuosa disponible a nivel mundial.

La revisión bibliográfica se inicia con la búsqueda de información sobre el género *Leucaena*, su utilización, sobre fraccionamiento de biomasa lignocelulósica en secuencias combinadas de hidrólisis y deslignificación, así como de especies vegetales asociadas al concepto de cultivo energético. Además, en la revisión bibliográfica realizada, se ha buscado información sobre el proceso de compostaje y su industrialización, junto con los distintos parámetros para la calidad y estabilidad del compost. Se ha centrado también en la participación de estudios sobre especies leguminosas, potencialmente regeneradoras de suelos degradados y con importantes capacidades de producción de biomasa, en nuestro caso, las variedades: *Leucaena diversifolia* y la variedad mejorada K366 de *Leucaena leucocephala*. Los resultados de esta tarea se incluyen en las revisiones bibliográficas de las diferentes publicaciones que forman el estudio.

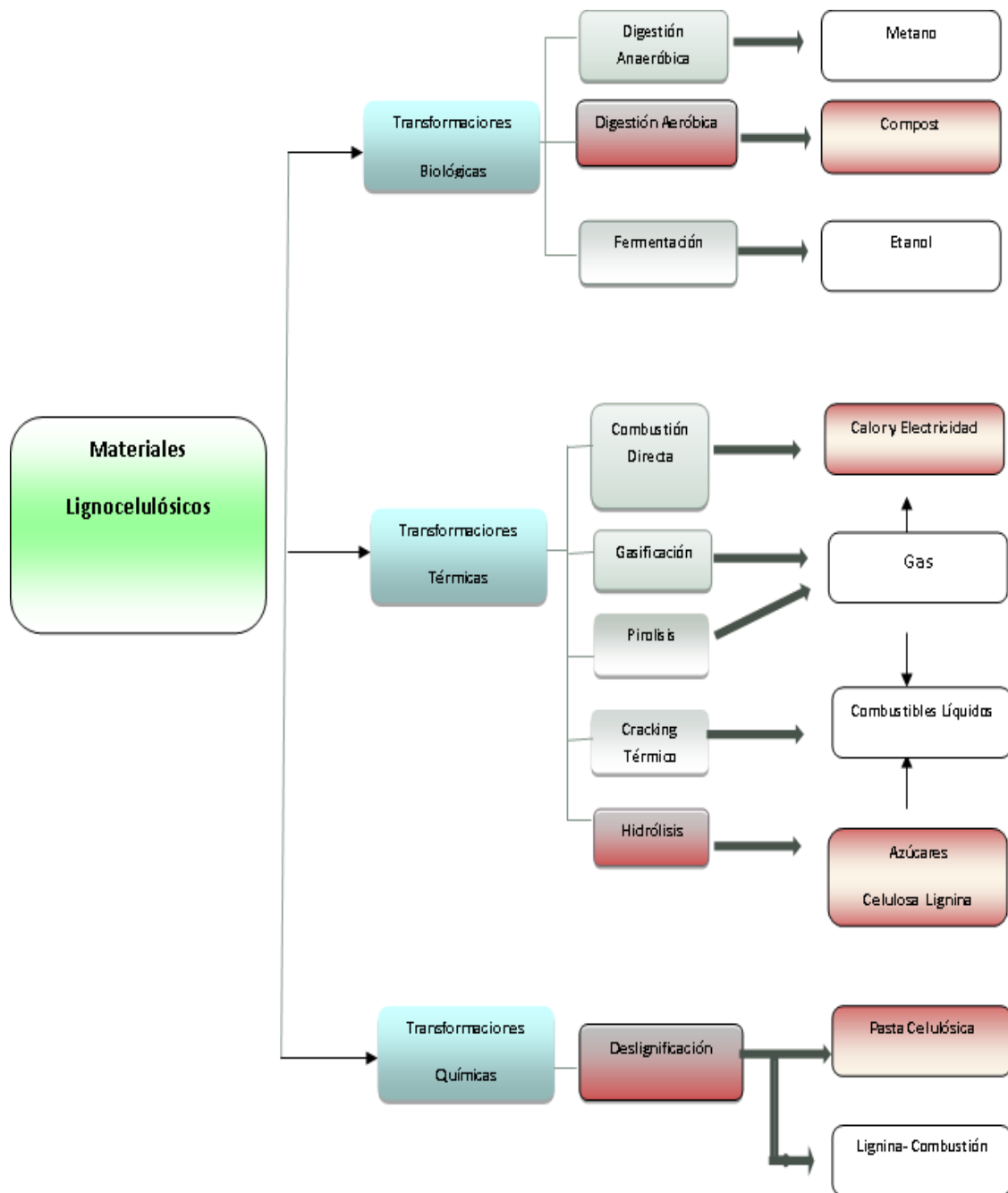


Figura II.1 Plan de Trabajo para la Valorización de la Leucaena*

(*Las etapas en Rojo son las que se estudian en esta Tesis Doctoral)

8.2. Caracterización Físico-Química de las Materias Primas

El Proyecto CTQ2004-06564-C04-04/PPQ, abarcaba como uno de sus objetivos iniciales la caracterización física (diámetro y longitud de fibra) y química del material lignocelulósico (contenidos en holocelulosa, α -celulosa, lignina, extraíbles, solubles en sosa al 1% y extraíbles en agua caliente). El Grupo de Investigación tiene una amplia experiencia en la caracterización y utilización de otros vegetales madereros y no madereros (fundamentalmente, residuos agrícolas).

Con este Proyecto y los trabajos de esta Tesis Doctoral se plantea la utilización y prospección de otros materiales alternativos a los madereros tradicionales sin esa acepción de “material residual”.

En el presente trabajo se ha priorizado el aspecto de la más rápida renovabilidad de biomasa posible y se ha utilizado material cosechado tras la lignificación invernal. De acuerdo con ello, se adopta un plan de trabajo con caracterización de muestras de las distintas materias primas.

Para las materias primas y pastas se han hallado las características físicas como son la longitud y diámetro de fibra. Para las características químicas se utilizaron análisis como: el contenido en humedad (Norma Tappi T-257 cm-02), contenido de sustancias solubles en NaOH al 1% (Norma Tappi T-212 om-07), solubles en agua caliente (Norma Tappi T-207 cm-93), extraíbles en etanol-benceno (Norma Tappi T- 204 cm-07), α -celulosa (Norma Tappi T 203-OS-61), holocelulosa (Método de Wise y col. (1946) y lignina (Norma Tappi T- 222).

De forma paralela, para la determinación de la composición química del material lignocelulósico, para las materias primas, pastas, composts y productos de la autohidrólisis, mediante técnicas de cromatografía líquida de alta resolución (CLAE), se ha sometido 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. La determinación cromatográfica se llevo a cabo en un cromatógrafo

Agilent 1100 CLAE equipado con una columna de resina de intercambio iónico Aminex HPX-87H.

Además, a las materias primas y las muestras de compost obtenidas en los distintos tiempos, se les realizó una caracterización físico-química mediante el empleo de métodos específicos según normas UNE, analizando su adecuación a la legislación vigente. Se determinaron los contenidos en macronutrientes, capacidad de retención de agua y se evaluó la madurez (bioensayos de germinación, evolución de la relación C/N, evolución de la CIC, capacidad de autocalentamiento). También a las materias primas y las muestras obtenidas en los distintos tiempos, se les realizó una caracterización de la materia orgánica fundamentalmente fracciones de lignina y celulosas, así como ácidos húmicos y fúlvicos. La evolución de estas fracciones nos da una idea de la biodegradabilidad (eficacia) del material de partida bajo la influencia de las distintas condiciones de operación.

8.3. Aprovechamiento de fracciones de *Leucaena* para la obtención de compost

Se ha expuesto en los capítulos anteriores el interés en profundizar los conocimientos en cuanto a los procesos físicos, químicos y microbiológicos involucrados en el proceso de compostaje con el fin de mejorar su eficiencia en términos de obtener productos de calidad en el menor tiempo posible y con sistemas que sean viables económicamente. Todos estos aspectos son fundamentales para satisfacer las demandas de un mercado cada vez más exigente, extender sus posibilidades de uso y optimizar el diseño de las instalaciones de compostaje.

Para ello, el compostaje realizado en el laboratorio se escalo a nivel semiindustrial en una planta semipiloto situada en el Campus de La Rábida en reactores de mezcla completa de polietileno de alta densidad, termostatizados mediante espuma de poliuretano y equipados con sistemas de aireación.

Para estudiar la evolución del compostaje, los reactores se equiparon con termopares de sensores en continuo e independientes asociados a un equipo de adquisición de datos. Se midió la temperatura a dos profundidades y en el exterior.

Periódicamente se llevaron a cabo volteos que permitan la homogeneización de los materiales y el acceso de los microorganismos a los nutrientes no degradados hasta ese momento.

Se estudió la influencia de las condiciones de operación (tiempo (0-90 días), humedad (35-75%), aireación (0,01-0,5 l/kg s), relación C/N inicial (15-45) y tamaño de partícula (1-5 cm) sobre las características de los compost finales y la influencia de los parámetros relacionados en las diferencias encontradas. Los distintos experimentos se programaron utilizando un diseño factorial de experimentos de composición central. Las variables dependientes elegidas serán las referentes a la calidad del compost (contenidos nutricionales y madurez) y la eficacia del proceso (biodegradabilidad con respecto a las fracciones de materia orgánica).

El seguimiento se realiza periódicamente y en las etapas correspondientes a los 5 niveles requeridos para la modelización (inicio (un punto), etapa mesófila inicial (un punto), etapa termófila (dos puntos), etapa mesófila final (un punto) y etapa de madurez (un punto)). Esta actividad se realizó en dos estaciones distintas del año con objeto de evaluar la influencia de la temperatura ambiental en el proceso estudiado.

♦ . Intervalos de Operación Óptimos del Proceso de Compostaje

En general hay, entre los profesionales del sector, un acuerdo en que estabilidad del compost y madurez son dos propiedades diferentes aunque en muchas ocasiones son utilizadas indistintamente. La estabilidad se refiere a una baja biodisponibilidad para la descomposición mientras que la madurez se refiere generalmente al grado de humificación. Por tanto, la estabilidad se refiere a las condiciones en las que se encuentra el material y la madurez depende del uso que se le vaya a dar al material. La evaluación de la madurez, por tanto, requiere de una valoración sobre si el producto (compost) es apropiado para el uso concreto, aunque para todos los usos se requiere de un producto estable y libre de fitotoxinas. Durante los últimos años, y aún hoy día, hay un interés en buscar ensayos rápidos, válidos y replicables en distintos compost para la determinación de la madurez de estos. Se han ofrecido numerosos métodos para cuantificar o

indicar esta madurez aunque, por el momento, no se ha encontrado un método fiable y que cuantifique la madurez para todos los tipos de compost. Por ello se recomienda el uso de varios métodos simultáneamente.

Además, en la revisión bibliográfica realizada, se puede encontrar la relación causa-efecto entre distintos parámetros y la calidad y estabilidad del compost. Aunque los trabajos publicados en el tema se basan, en su mayoría, en estudios llevados a cabo con pocos replicados y variando sólo uno de los parámetros, por lo que no se puede observar el efecto sinérgico de la acción de distintos parámetros y por lo cual poseen una baja representatividad respecto a sus futuras aplicaciones ya que tienen grandes diferencias con la situación real de una planta.

En resumen, se estudió la influencia de las condiciones de operación, humedad, aireación, C/N inicial y tamaño de partícula sobre las características del compost en este caso respecto a distintos parámetros de madurez. Esta comparativa también se realizó en dos estaciones distintas del año con objeto de evaluar la influencia de la temperatura ambiental en el proceso estudiado.

Los resultados de este estudio se presentan en “*Bueno, P., Yañez, R., Rivera, A., Díaz, M.J. (2009) Modelling of parameters for optimization of maturity in composting trimming residues. Bioresour Technol. 100(23):5859-64*”, cuyos resultados más relevantes se presentan en el Apartado 12 del Capítulo IV Resultados y Discusión.

◆ **Degradabilidad Selectiva de la Biomasa durante el Compostaje**

La relación C/N inicial de un residuo puede que no sea la que es realmente disponible para los microorganismos ya que en muchas ocasiones los componentes con baja biodegradabilidad enmascaran la realmente disponible. La baja degradación de la lignina respecto a la celulosa y las hemicelulosas ha sido objeto de estudio desde hace años. Aunque no se ha encontrado bibliografía anterior respecto a la degradación selectiva de las hemicelulosas.

Igual que en el objetivo anterior, se estudió la influencia de las condiciones de operación, humedad, aireación, C/N inicial y tamaño de partícula sobre las

características del compost en este caso respecto a las distintas fracciones de la materia orgánica compostada.

Las variables dependientes elegidas serán los contenidos en celulosa, hemicelulosas (xilosa, arabinosa, grupos acetilos, ácidos glucurónicos y galacturónicos) lignina y los extractos húmicos totales.

Los resultados de este estudio se presentan en “Yañez, R., Bueno, P., Rivera, A., García-Barneto, A., Díaz, M.J. (2010) Selective organic compounds degradation under controlling composting conditions. Waste Manag. 30(5):755-63”, cuyos resultados más relevantes se presentan en el Apartado 12 del Capítulo IV Resultados y Discusión.

8.4. Caracterización Energética de las Leucaenas

Este apartado supone plantear un uso del cultivo industrial (*Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala*) de forma directa como biomasa lignocelulósica para la obtención de energía eléctrica vía combustión, pero mantiene el nexo común con el esquema de biorrefinería o aprovechamiento integral del material lignocelulósico en cuanto que se plantea simultáneamente la evaluación del potencial como combustible de la fracción sólida posthidrólisis. Sería pues un planteamiento alternativo al uso de dicha fracción para la fabricación de pasta celulósica y papel y encaja así, perfectamente, en un esquema de fraccionamiento por etapas de dicho material lignocelulósico.

Secuencialmente, se ha realizado un trabajo cuantioso de caracterización energética mediante determinación de humedades y Poderes Caloríficos de un gran número de muestras de todo tipo de biomasa residual acopiadas en el entorno geográfico de la ciudad de Huelva. Ello ha sido consecuencia directa del Contrato que se viene manteniendo con la Empresa Nacional de Celulosas desde el año 2007 y en el que ha sido partícipe la Doctoranda. En segundo lugar y con base a la experiencia anterior se plantea un estudio de posibilidad de aprovechamiento energético de diversos cultivos industriales y de sus fracciones sólidas posthidrólisis ya sin la acepción de “biomasa lignocelulósica residual”.

En lo que se refiere a la determinación del Poder Calorífico se ha seguido la norma CEN/TS 14918:2005 (E) y la equivalente UNE 164001 EX en un calorímetro automático isoperibólico PARR 6300.

Los resultados de este estudio se presentan en “Feria, M.J., **Rivera, A.**, Ruiz, F., Grandal, E., García, J.C., Pérez, A. y López, F. (2011) Energetic Characterization of Lignocellulosic Biomass from South-West Spanish. International Journal of Green Energy, 8: 1-12”, cuyos resultados más relevantes se presentan en el Apartado 13 del Capítulo IV Resultados y Discusión.

8.5. Fraccionamiento por Autohidrólisis de las *Leucaenas*

Partiendo de las ideas expresadas respecto a las necesidades globales de nuevas fuentes de materias primas para abastecimiento energético y de otros productos químicos, se plantea la idea del fraccionamiento integral del material lignocelulósico o biorrefinería como esquema general de procesos que permitan ese abastecimiento de forma sostenible y renovable.

Dicho fraccionamiento, se aborda, necesariamente, en etapas que permitan separar de forma lo más selectiva posible las distintas fracciones del material lignocelulósico y la autohidrólisis se propone como uno de los métodos más prometedores en cuanto evita la utilización de reactivos químicos y efectos indeseables sobre etapas posteriores de procesamiento, en particular, efectos negativos sobre los microorganismos fermentativos en una potencial vía de obtención de etanol como “biocombustible” para automoción. El etanol, como producto químico de alto valor añadido, se suele proponer como uno de los objetivos diana en múltiples esquemas de biorrefinería.

En los trabajos de esta Tesis Doctoral se propone la utilización de una especie vegetal leguminosa como la *Leucaena* (por su carácter leguminoso cuenta con el valor añadido de ser una especie potencialmente regeneradora de suelos degradados o en general, mejoradora de las propiedades de los suelos) para realizar un primer fraccionamiento vía autohidrólisis, capaz de proveer una fase líquida rica en derivados hemicelulósicos y oligómeros y una fase sólida para la que se plantea su uso para la fabricación de pasta celulósica y papel. Se propone

el ensayo de diversas condiciones de operación, en particular, en lo que se refiere a las temperaturas de operación en la autohidrólisis.

Los procesos de autohidrólisis ensayados han de incluir la necesaria adecuación de tamaño de la madera. Se plantea una primera secuencia experimental en condiciones no isotermas y fijas de rampa de calentamiento y de enfriamiento del reactor en la que se alcancen temperaturas de 165°C, 175°C, 185°C y 195°C. Se pretenden aproximar las condiciones de operación que permitan un resultado óptimo en cuanto a rendimiento en la extracción de derivados hemicelulósicos, a la vez que se mantiene lo más posible la integridad de la fibra celulósica con vistas a la obtención posterior de pasta celulósica y papel a partir de la fracción sólida posthidrólisis. La relación líquido/sólido en el proceso de autohidrólisis se fija en 6.5/1 sobre materia seca.

Tras el tratamiento de autohidrólisis, la fase sólida se recupera por filtración y se lava con agua. La fase líquida se filtra a través de membranas de poro de 0.45 µm y se inyecta directamente en Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) para determinación de monosacáridos como la glucosa, xilosa y arabinosa; furfural, 5-hidroximetilfurfural y ácido acético. Además, se somete a un proceso de hidrólisis cuantitativa con ácido sulfúrico en autoclave para la descomposición total de los oligómeros, y de nuevo, mediante HPLC y por diferencia con las determinaciones anteriores, conocer las cantidades de los distintos oligómeros (mayoritariamente xilooligómeros) que han pasado a la fase líquida en el proceso de autohidrólisis.

Los resultados de este estudio se presentan en “López, F. Ferial, M.J., García, J.C., Zamudio, M.A.M., Pérez, A. y **Rivera, A.** (2011). Energy and Autohydrolysis By-Products from Industrial Crops. *Journal of Energy and Power Engineering* 5:142-148 y Alfaro, A., **Rivera, A.**, Pérez, A., Yáñez, R., García, J.C. y López, F. (2009) Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology* 100, 440-445”, cuyos resultados más relevantes se presentan en el Apartado 13 y 14 respectivamente del Capítulo IV Resultados y Discusión.

8.6. Obtención y Caracterización de Pasta Celulósica y Papel

De nuevo, bajo la óptica general del aprovechamiento integral y fraccionado de la biomasa lignocelulósica se plantea una segunda etapa de fraccionamiento consecutiva a la autohidrólisis para la separación, lo más selectivamente posible de lignina y celulosa. Para el aprovechamiento de la fracción sólida posthidrólisis y postdeslignificación se propone la obtención de papel.

Para la obtención de la pasta celulósica a partir de la fase sólida posthidrólisis de *Leucaena* se propone la utilización de un método organosolv alcalino que responde a la idea general de un proceso de fraccionamiento integral en el que las fracciones constitutivas del material lignocelulósico se separen de la forma menos modificada posible. Ello aconseja la no utilización de los métodos tradicionales, como el kraft, que afectan sustancialmente a la fracción de lignina. La utilización de un método organosolv, permitiría, a priori, la obtención de una fracción derivada de la lignina menos modificada y si se planteara un esquema genérico en el que la obtención de etanol vía fermentativa estuviese integrada; la utilización de etanol como disolvente en el proceso de deslignificación supondría un “cierre del circuito” sin incorporación de reactivos externos.

Se propone la utilización de las siguientes condiciones de operación: 185°C como temperatura de proceso, una concentración de etanol del 30% en volumen, una concentración de hidróxido sódico del 21% sobre materia seca, un 0.5% de concentración de antraquinona, un tiempo de operación de 60 min y una relación líquido sólido de 8/1. Tras la cocción, la pasta celulósica se separa del licor residual y se desintegra (sin cortar la fibra) durante 3 minutos a 2500 rpm. Se lava y se filtra a través de una membrana de 0.16 mm de luz. La pasta se filtra de nuevo a través de un filtro Strainer de 0.4 mm de luz para separar incocidos. Para la fabricación de las hojas de papel se siguen las normas UNE 57-026 en un formador de hojas ENJO-F39 de acuerdo a la norma UNE 57-042-91.

Los resultados de este estudio se presentan en “Alfaro, A., Rivera, A., Pérez, A., Yáñez, R., García, J.C. y López, F. (2009) Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology* 100, 440-

445.”, cuyos resultados más relevantes se presentan en el Apartado 14 del Capítulo IV Resultados y Discusión.

8.7. Modelización de Procesos

Como se ha descrito anteriormente, varios estudios de la presente Tesis Doctoral implican la correcta adecuación de diversos parámetros independientes que pueden, en algunos casos tener efectos sinérgicos en la variable dependiente evaluada. Para evaluar los factores sinérgicos, así como la dependencia de las variables medidas sobre la variable independiente evaluada se utilizan los diseños factoriales.

Hasta el momento, se ha encontrado poca información bibliográfica de investigadores que hayan utilizado un diseño factorial que permita el desarrollo de modelos empíricos con varias variables independientes, para examinar la evolución tanto de compostaje como de la hidrólisis y deslignificación de las Leucaenas. Estos modelos empíricos son preferibles a los teóricos, pues estos últimos son demasiado complejos cuando contienen más de dos variables independientes.

Por estas razones, en el presente trabajo se utiliza, en la mayoría de los diseños experimentales, un diseño de composición central para estudiar la influencia de las variables independientes (cuyos valores se normalizan entre -1 y +1), sobre las variables dependientes.

El modelo ensayado experimenta con una serie de puntos (experimentos) alrededor de un punto de composición central (experimento central), y con puntos adicionales (experimentos adicionales), para la estimación de los términos del modelo. Este diseño satisface los requerimientos generales de que todos los parámetros del modelo matemático pueden ser estimados sin un número excesivo de experimentos (Montgomery, 1991).

El diseño utilizado está definido por tres parámetros: número de variables, K ; constante p , que toma los valores 0 para $K < 5$ y 1 para $K \geq 5$; y número de puntos centrales, n_c .

Estos parámetros originan tres grupos de puntos:

-2^{K-p} puntos que constituyen un diseño factorial

$-2 \cdot K$ puntos axiales

$-n_c$ puntos centrales

El número total de puntos (experimentos) vendrá dado por la expresión (Aknazarova y Kafarov, 1982).

$$n = 2^{K-p} + 2 \cdot K + n_c \quad (\text{Ec.3.1})$$

En los casos en los que el parámetro p vale 1 (no hay variables), se produce una reducción considerable del número de puntos del diseño factorial, sin que se afecte la determinación de los parámetros de primer y segundo órdenes. Ello es posible tomando la relación de definición $X_K = \prod_{j=1, K-1} x_j$ (haciendo que los valores normalizados de la K -ésima variable coincidan con el producto de los valores normalizados de las $K-1$ variables) para los puntos del diseño factorial.

Se normalizan dichas variables con el fin de facilitar la comparación directa de los coeficientes y comprender mejor los efectos de las variables independientes individualmente sobre la variable respuesta, La normalización de las variables independientes también mejora la estimación de los coeficientes de regresión, reduciendo las interrelaciones entre los términos lineales y cuadráticos (Montgomery, 1991).

En cada trabajo expuesto se especifica el diseño experimental completo en el cual se basa el estudio



III.MATERIALES Y MÉTODOS

(Leucaena leucocephala)

III. MATERIALES Y MÉTODOS

9. MATERIA PRIMA

9.1. Material Lignocelulósico empleado: Género *Leucaena*

En los trabajos de esta Tesis Doctoral se propone la utilización del Género *Leucaena* que pertenece a la subfamilia de las *Mimosoideae* (Mimosas) de la familia de leguminosas Fabaceae. Concretamente se han utilizado dos especies como son *Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala*, por su carácter leguminoso, que además cuentan con el valor añadido de ser especies potencialmente regeneradora de suelos degradados o en general, mejoradora de las propiedades de los suelos.

En el presente trabajo, la *Leucaena diversifolia* y la *Leucaena leucocephala* se seleccionaron de entre 6 variedades diferentes de *Leucaena* (*L. colinsii*, *L. diversifolia*, *L. salvadorensis*, y 3 variedades de *L. leucocephala* (India, Honduras y K366)) que habían sido 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 como materia prima para la fabricación de pasta celulósica y papel en sucesivos periodos de corta de 1 y 2 años de crecimiento (Díaz y col. 2007).

Las muestras de *Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala*, fueron cosechadas al tercer y séptimo año de crecimiento y proceden de parcelas experimentales de la Escuela Politécnica de la Rábida (Huelva).

La producción de estas plantas se inició a partir de semillas *commercial Rhizobium* (marketed by AgroForester Tropical Seeds) que se produjeron en vivero en envases de 300 ml, y a los tres meses de edad se transplantaron a dichas parcelas. El diseño experimental consistió en dos ensayos (parcelas),

cada una formada por cuatro bloques completos. El marco de plantación fue de 0,6 m x 1,8 m², 10.800 plantas/ha a una importante profundidad, con un pH de 6-8. No se agregó ningún fertilizante.

Se seleccionó una cosecha al segundo año de crecimiento por ser la de mayor producción de biomasa 14,13 +/- 2,68 t ha⁻¹ año⁻¹ y otras propiedades relacionadas con la obtención de celulosa y papel, fundamentalmente las referidas a un mejor desarrollo de las propiedades físicas de resistencia de las hojas de papel (sin refinado) en la cosecha del segundo año y con el hecho de la intensificación de la lignificación del material al tercer año. Concretamente, y en relación con las propiedades de la pasta celulósica, un número kappa de 17,4 (al que corresponde una blancura superior al 40% ISO) es más que aceptable para un proceso sosa/organosolv como el planteado (Caparrós y col., 2008). Y las propiedades mecánicas de las hojas de papel son también aceptables y comparables con las de obtenidas de otras pastas kraft de maderas duras (Khrstova y col., 2002). Todo ello coincide con la idea 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 la *Leucaena leucocephala*.

9.2. Acondicionamiento de la Materia Prima

Las muestras de *Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala* fueron desprovistas de hojas, frutos y ramillas. Éstos residuos que no se usan para la producción de pasta de papel se utilizaron para la producción de compost.

Esta biomasa fue debidamente triturada en una Biotrituradora para material lignocelulósico (Figura III.1) y mezclada para conseguir un material uniforme, siendo triturado en tres diferentes tamaños de partículas. Para cada reactor de compostaje se utilizaron alrededor de 20 kg de muestra.



Figura III.1 Biotrituradora para material lignocelulósico



Figura III.2 Molino Retsch para muestras sólidas

El resto del material fue utilizado para la producción de pasta de papel, debidamente triturado y cortado en astillas de 5.0 cm aproximadamente y de esta forma facilitar su posterior molienda. Esta se realiza en frío, para evitar alteraciones en los componentes del material, siendo molidas durante un tiempo aproximado de 4 minutos, utilizando un triturador convencional (Molino Retsch para muestras sólidas, (Figura III.2)) que consigue tamaños de fibras 0.2 y 1 cm de longitud.

. Las diferentes materias primas se sometieron a un proceso de autohidrólisis con agua. Para la caracterización calorimétrica las muestras se tamizan a través de una luz de malla de 1 mm, se acondicionaron contenedores para secarlas a temperatura ambiente, homogenizando diferentes lotes y posteriormente fueron almacenadas en bolsas de plástico selladas herméticamente para garantizar que no varíe el contenido de humedad.

10. METODOLOGIA DE ANALISIS Y PROCESAMIENTO

10.1. Análisis y Caracterización de la Materia Prima

Para las materias primas se sometieron a determinación físicas como son la longitud y diámetro de fibra. Para las determinaciones químicas se realizaron de acuerdo a estándares internacionales:

♦ *Contenido en humedad (H). (Tappi T-257 cm-02)*

Los MLC, son higroscópicos y dependiendo del tipo de material y de las condiciones ambientales, pueden tener un grado de humedad muy diferente que normalmente varía entre un 5 y un 50% de su peso. Para referir los datos a una base de cálculo constante, todas las operaciones se realizan en base seca: La determinación de la humedad se realiza con el secado en estufa a 105°C, durante 24 horas hasta obtener masa constante, lo que elimina únicamente el agua del MLC y nos permite cuantificarla.

♦ *Contenido de sustancias solubles en NaOH al 1%.(Tappi T-212 om-07)*

En esta determinación se mezcla la muestra con 100 mL de NaOH al 1 %, se coloca a reflujo durante una hora, se filtra y lava con agua caliente, se añade 25 mL de ácido acético al 10 % y se deja humedecer durante un minuto. Esta operación de lavado se repite hasta que la muestra quede libre de ácido y se seca en la estufa a temperatura de 105 °C hasta masa constante.

◆ **Determinación de la solubilidad en agua caliente. (Tappi T-207 cm-93)**

El contenido de sustancias solubles en agua a 95°C se realiza colocando la muestra, con 100 mL de agua destilada y se refluja durante tres horas, se filtra el residuo, se seca en estufa 105 °C hasta masa constante.

◆ **Extraíbles en mezclas etanol-benceno (CE). (Tappi T-204 cm-07).**

Los MLC, contienen ciertos tipos de compuestos (ceras, grasas, resinas, restos de fluidos biológicos, etc.) que pueden separarse mediante extracción al no estar formando parte de la estructura de la pared celular. Estos compuestos, denominados extractos, pueden interferir en los análisis que se realicen sobre el MLC y precipitar ocasionando manchas en el papel y obturando las mallas metálicas en los procesos de cocción y blanqueo, por lo que es necesario separarlo previamente. Esta determinación se realiza mediante extracción continua en equipo Soxhlet por un tiempo de hasta ocho horas, empleando una mezcla de etanol benceno.

◆ **Contenido de cenizas (CC). (Tappi T-211 om-07)**

El contenido de sustancias minerales en los MLC, se determina colocando la muestra en crisoles de porcelana, mediante incineración, en un horno de mufla a 575°C, durante un tiempo de seis horas, el cual se calcina la materia orgánica.

◆ **α -Celulosa. (Tappi T-203 OS-61)**

La α -celulosa es un índice que muestra la fracción de celulosa no degradada, de alto peso molecular, y que constituye la fracción insoluble en una disolución de hidróxido de sodio en condiciones específicas del ensayo.

En general, la α -celulosa indica celulosa no degradada de alto peso molecular, la β -celulosa indica celulosa degradada y la γ -celulosa indica principalmente hemicelulosas.

◆ **Holocelulosa. (Método de Wise y col., 1946)**

La holocelulosa representa la fracción total de polisacáridos, es decir, celulosa + hemicelulosas.

La determinación de holocelulosa se basa en que el dióxido de cloro que se desprende en los sucesivos tratamientos con clorito sódico, ataca y disuelve la lignina permaneciendo inalterables los hidratos de carbono.

◆ **Hidrólisis ácida cuantitativa. (Tappi T-249-em-85)**

Este método está considerado actualmente el más adecuado para el análisis de los MLC y fue desarrollado inicialmente para maderas, siendo perfectamente válido para materiales agrícolas.

Es un procedimiento que hidroliza los polisacáridos basándose en su similitud química. Se realiza una hidrólisis ácida en dos etapas: Una primera etapa con H_2SO_4 al 72% que rompe los polisacáridos a oligómeros y una segunda etapa con H_2SO_4 al 4% que rompe estos oligómeros a monómeros. Mediante la determinación de la concentración de estos monómeros puede calcularse el contenido en polisacáridos de la muestra inicial. Al finalizar queda un residuo sólido denominado lignina Klason.

La fase líquida es analizada mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) para determinar su concentración en azúcares (glucosa, xilosa y arabinosa) y ácido acético, mas específicamente los contenidos de celulosa (como glucano), hemicelulosas (como xilano, arabano y grupos acetilos), así como la holocelulosa, la cual podría calcularse adicionando las cantidades de glucano, xilano, arabano y grupos acetilo. A partir de los datos de estas concentraciones, mediante correcciones estequiométricas y teniendo en cuenta la descomposición de azúcares, se puede calcular el contenido de los polímeros que se hidrolizaron para dar lugar a los monómeros medidos en la muestra analizada

Los análisis cromatográficos fueron realizados en un HPLC Agilent 1100, usando una columna de intercambio iónico BioRad Aminex HPX-87H a 30°C con

elución de H_2SO_4 0.01 M, con un volumen de inyección de 20 μL a una velocidad de flujo de 0.6 ml/min usando un detector de índice de refracción para cuantificar glucosa, xilosa, arabinosa, ácido acético, 5-hidroxi metil furfural y furfural.

♦ **Contenido de lignina, lignina Klason. (Tappi 222)**

La lignina es un polímero tridimensional compuesto de unidades de tipo fenólico, que es prácticamente insoluble en medio ácido. Tras la hidrólisis ácida cuantitativa, la lignina queda como un residuo sólido.

En este método de determinación, la lignina (también conocida como "Lignina Klason") se define como un constituyente de la madera o pulpa insoluble en ácido sulfúrico al 72%. Los carbohidratos son hidrolizados y solubilizados por el ácido sulfúrico; la lignina ácido insoluble se filtra, seca y pesa.

Por otro lado, la lignina ácido soluble puede determinarse en el filtrado de la lignina insoluble en ácido por el método espectrofotométrico basado en la absorción UV a 205 nm. La lignina total es entonces, la suma de la lignina ácido insoluble y de la lignina soluble en ácido.

10.2. Producción y Caracterización de Compost

Los reactores utilizados (Figura III.4) para llevar a cabo los ensayos fueron un modelo Kollvik-Minilab con agitación externa intermitente y termostatizados mediante espuma de poliuretano, para mejorar las condiciones del proceso.

La aireación y la humedad (adición de agua necesaria para mantener la humedad diariamente) se ajustó para cada uno de los reactores en función de los kilos de residuo utilizados. Dicha aireación se mantuvo durante todo el transcurso del ensayo con la ayuda de un sistema de aireación y humectación incluido en cada uno de los reactores.

Las muestras fueron secadas a 60°C y molidas. Se determinaron análisis como el contenido en humedad y la determinación del pH se realizó con un

electrodo de vidrio. La materia orgánica total se realiza por pérdida de peso de las muestras calcinadas en una capsula de porcelana a 550°C por 5 horas. (Allison, 1965).

La determinación del extracto húmico total, se realiza mediante la extracción de la muestra en una solución de pirofosfato sódico y valoración del carbono orgánico por oxidación de dicromato de potasio.

Elementos como el P, K, Calcio, Magnesio entre otros fueron obtenidos por un Espectrofotómetro de plasma (ICP). (Barnhisel y Bertsch, 1982). El nitrógeno se determina utilizando el método Kjeldahl (Bremnen, 1996).



Figura III.3 Equipo Utilizado para la Obtención de Compost

Para determinar la madurez del compost se hicieron análisis de intercambio catiónico (Harada e Inoko., 1980), bioensayos de germinación (Método Zucconi y col., 1985), relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ (Mulvaney, 1996) y capacidad de autocalentamiento (Brinton y col., 1995.)

Los componentes degradables de la materia prima original fueron caracterizados siguiendo el método descrito anteriormente para la caracterización de las distintas materias primas (Apdo. 10.1).

Hasta el momento, no se ha encontrado información bibliográfica de la utilización de un diseño factorial que permita el desarrollo de modelos empíricos con varias variables independientes, para examinar la evolución de compostaje y su madurez en relación con estas.

Por estas razones, en el presente trabajo se utiliza un diseño de composición central para estudiar la influencia de las variables independientes

(cuyos valores se normalizan entre -1 y +1), sobre las variables dependientes (gases generados, temperatura y pH). En la publicación correspondiente a compost se especifica el diseño elegido y el número de ensayos realizados.

El modelo ensayado experimenta con una serie de puntos (experimentos) alrededor de un punto de composición central (experimento central), y con puntos adicionales (experimentos adicionales), para la estimación de los términos del modelo. Este diseño satisface los requerimientos generales de que todos los parámetros del modelo matemático pueden ser estimados sin un número excesivo de experimentos.

10.3. Caracterización Energética

Se determinan los poderes caloríficos a presión y volumen constante en base seca y húmeda. La combustión de la materia prima se lleva a cabo en un calorímetro Parr 3600 (Figura III.4) automatizado el cual consta de una bomba de combustión rodeada con un vaso con agua, agitador y sensor de temperatura.

Las muestras usadas deben ser pelletizadas, para el cual se usa una prensa modelo Parr 2811 Pellets Press, capaz de aplicar una presión de 10 toneladas. Para conseguir un grado de homogeneidad adecuado se acondiciona la muestra en la atmósfera del laboratorio durante dos días y el día del análisis calorimétrico se determina el contenido en humedad.



Figura III.4 Equipo Calorimétrico

Al finalizar las aguas de lavado de la bomba calorimétrica se recogen cuantitativamente para establecer correcciones del valor del poder calorífico inicial. Se llevan a ebullición para eliminar el CO₂ producido y luego se valoran mediante una solución de NaOH al 1%. Los contenidos en Azufre, Nitrógeno, Hidrógeno y Oxígeno de los biocombustibles se determinan mediante las normas

CENTS 14918:2005 en función del tipo de madera

10.4. Tratamiento de Autohidrólisis

Como se mencionó anteriormente (Cap. 3), esta etapa es un pretratamiento de la biomasa lignocelulósica basado en la utilización de agua como único agente fraccionador y se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 2 litros de capacidad. La suspensión obtenida tras el tratamiento se enfría y se filtra con el fin de separar la fase sólida que contiene celulosa y parte de lignina no solubilizada de la fase líquida o hidrolizada.

La fase sólida se lava con agua y se utiliza para la determinación gravimétrica del rendimiento en sólido. La fase líquida se le determina el contenido de monosacáridos con HPLC, descrito anteriormente.

10.5. Determinación del Contenido de Oligosacáridos de Licores obtenidos en Posthidrólisis

Los Oligómeros están formados por unidades de azúcares hemicelulósicos (principalmente glucosa, xilosa y arabinosa) y por otros sustituyentes (principalmente ácido acético), enlazadas entre sí de forma claramente conocida. Por este motivo, y porque se mide el aumento de concentración de los

monómeros correspondientes, la concentración de oligómeros se expresa como “equivalentes en monómeros”.

En la fase líquida obtenida en los tratamientos hidrotérmicos se encuentran los productos de solubilización de las hemicelulosas, que son mayoritariamente oligómeros de composición muy heterogénea. Su cuantificación directa, mediante cromatografía o técnicas similares, no es posible, por lo que se lleva a cabo una hidrólisis de esta fase líquida con H_2SO_4 al 4 % para determinar, por el aumento de la concentración de los monómeros, la cantidad de oligómeros. Las condiciones de esta posthidrólisis han sido previamente optimizadas para conseguir una conversión cuantitativa de los oligómeros a monómeros (Garrote y col., 2001).

$[GO]=g$ de gluco-oligosacáridos/L = g de unidades de glucosa en oligómeros (exp. como equival. en glucosa)/L.

$[XO]=g$ de xilo-oligosacáridos/L = g de unidades de xilosa en oligómeros (exp. como equival. en xilosa)/L

$[ArO]=g$ de arabino-oligosacáridos/L = g de unidades de arabinosa en oligómeros (exp. como equival. en arabinosa)/L

$[AcO]=g$ de acetil-oligosacáridos/L =g de grupos acetilo en oligómeros (exp. como equival. en ácido acético)/L

10.6. Producción de Pastas y Formación de Hojas de Papel

Las pastas se obtienen en un reactor MK-Systems (Figura III.4.a) cilíndrico de 15 litros de capacidad, calentado mediante un circuito externo de calentamiento de las lejías cuyo fin es calentar el vaso metálico que contiene la materia prima y las lejías de cocción: relación etanol/agua (30%V/V), 21% de álcali activo, 0,05% de concentración de antraquinona, 185°C, 1 hora de procesado y relación líquido/sólido de 8/1. El reactor esta provisto de un sistema de control, formado por un módulo que registra la temperatura alcanzada por la camisa metálica y la temperatura en el interior del digestor a través de los

diferentes termopares. Asimismo, dispone de un manómetro en el que se indica la presión alcanzada y de diversas válvulas de seguridad.

Las astillas se introducen en el digestor junto con las leñas de cocción. Posteriormente se calienta a una temperatura durante un tiempo determinado. Una vez separada la pasta de las leñas negras mediante una malla, se somete a un lavado con agua del grifo, luego se desintegra a 2500 rpm, con una cantidad de agua equivalente a las leñas de cocción.

La preparación de las pastas para la formación de las hojas de papel, se realiza desintegrando 30 g de pasta en un desintegrador durante 20 minutos a 1500 rpm, añadiéndole agua suficiente hasta alcanzar una consistencia del 1,5%.

Las hojas de papel se fabrican en un formador de hojas ENJO-F-39.71, Una vez obtenidas se comprimen en una prensa modelo PR.03(402), para reducir la humedad de las hojas de ensayo de papel fabricadas en el formador de hojas. Para secar definitivamente las hojas de papel de ensayo, se utiliza una serie de placas y aros secadores en condiciones ambientales estandarizadas.

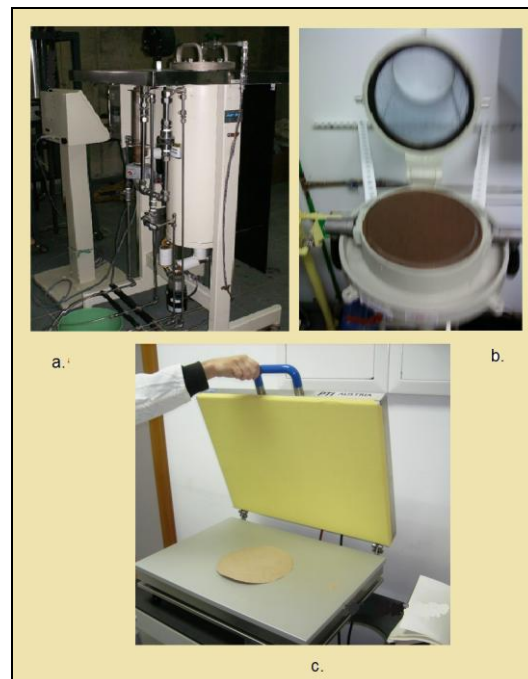


Figura III.5 Equipos utilizados para la Obtención y Análisis de Pasta y Papel

a.Reactor MK-Systems b.Formador de Hojas c. Secador de Hojas

10.7. Caracterización de la Pasta Celulósica y Papel

La caracterización de las pastas celulósicas y hojas de papel incluyen análisis similares a los de la materia prima.

Para caracterizar las pastas también se les midió diversos parámetros como el Índice Kappa (Norma Tappi 236 cm-85), Viscosidad Intrínseca (Norma Tappi 230 om-94) y para las hojas de papel diversas propiedades de resistencia que se determinan de acuerdo a estándares internacionales: el índice de Tracción, (Norma UNE 57-054 y UNE 57-028), índice de estallido (Norma UNE 57-058) e índice de desgarro (Norma UNE 57-033-86).

◆ **Determinación del número de Kappa. (Tappi 236 cm-85).**

El número de Kappa es una indicación del contenido de lignina ó blanqueamiento de una pulpa. Se le conoce también como el volumen (en mL) de KMnO_4 0,1 N, consumido por 1,0 gramo de pulpa seca.

Se pesa la cantidad de muestra que se calcula consumirá aproximadamente el 50% de la solución de tiosulfato 0,2 N. El consumo de Permanganato de Potasio debe estar entre el 30 y el 70% para cumplir con la Norma. Dicha condición se logra variando el peso de la muestra.

◆ **Determinación de viscosidad intrínseca, (η). (Tappi 230 om-94).**

La determinación de viscosidad en pasta celulósica se hace disolviendo una cantidad pequeña de pasta (entre 0,1 y 0,25 g) en 25 mL de agua destilada y 25 mL de solución de cuprietilendiamina, aplicando la técnica señalada en la Norma Tappi. Se calcula la viscosidad relativa para restar la viscosidad del blanco y con ese dato se determina la viscosidad intrínseca que es la viscosidad objetiva en una pasta de celulosa según la Norma.



IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos durante la Tesis Doctoral y la discusión de los mismos, se recogen en cada una de las diversas publicaciones reseñadas en los siguientes apartados. Dichas publicaciones han compilado los resultados principales de los estudios realizados sobre Compostaje, Energía, Pasta y Papel. Igualmente, se han hecho trabajos previos a las publicaciones tales como las caracterizaciones de las materias primas (Cap. 11 y 12), así como trabajos posteriores en mejora de los productos obtenidos (Cap. 14.2) los cuales quedan plasmados a continuación. Los resultados se presentan siguiendo el orden previsto en el plan de trabajo.

11. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LAS VARIEDADES DE LEUCAENA

La composición química de los materiales lignocelulósicos depende de la fuente de la cual procedan, pero de manera genérica se puede decir que las maderas frondosas y coníferas presentan un mayor contenido celulósico (entre un 40-50%), mientras que las especies no madereras (materiales agrícolas y residuos forestales) se destacan por su elevado contenido en hemicelulosas (20 al 30%) y baja cantidad de lignina (10 y 30%) (García y col., 2007).

Valores orientativos para el contenido en lignina de los grupos de material lignocelulósico son del 20 al 26% en las maderas de frondosas, del 26 al 32% en las maderas de resinosas y del 10% al 20% en los materiales agrícolas. (Falkehag y col., 1975; Glasser y col., 1990; Holtzapfle y col., 1993)

Estos rangos de valores se pueden observar también con los resultados de la caracterización química y morfológica de las distintas cosechas para la *L. diversifolia* y *L. leucocephala* (Tablas IV.1 y IV.2 respectivamente), las cuales

fueron cosechadas al tercer y séptimo año de crecimiento y proceden de parcelas experimentales de la Escuela Politécnica de la Rábida (Huelva).

El contenido celulósico de las muestras de *Leucaenas* están en un 40%, con una elevada cantidad promedio en holocelulosa de 73% y bajo valor de lignina de 22%. Esta composición es comparable a las maderas tal como el *Eucaliptus globulus* (Garrote y col., 2003), especie mas usada en España para la fabricación de papel y los contenidos de holocelulosas y lignina a las especies herbáceas.

A su vez, se puede notar un aumento de la cantidad de lignina con el tiempo de crecimiento en la *leucaena diversifolia*, aunque tiende a estabilizarse en un 24% entre el tercer y séptimo año, a diferencia de la holocelulosa y los extraíbles con etanol-benceno que tienden a disminuir hasta el tercer año de cosecha, ya que en el séptimo año hay un aumento en estas dos variables. La concentración de α -celulosa es similar la del primer año con el séptimo año (40,1%).

Tabla IV.1. Caracterización Química y producción de *Leucaena diversifolia*; Materia prima, Pasta y Papel obtenido

Materia Prima <i>Leucaena diversifolia</i>	Solub. en Agua cal. (%)	Solubles NaOH al 1% (%)	Extracc. Etanol-Benceno (%)	Holocelulosa (%)	Lignina (%)	α -celulosa (%)
1 ^{er} año y rebrotes*	3,2	17,4	4,4	77,9	19,0	40,1
Segundo año*	2,7	15,9	3,8	75,2	21,0	41,6
Tercer año	4,1	16,4	1,7	65,8	24,8	38,0
Séptimo Año	4,8	14,9	3,9	72,8	23,7	40,2
Pasta de <i>Leucaena diversifolia</i>	Solub. en Agua cal. (%)	Solubles NaOH al 1% (%)	Extracc. Etanol-Benceno (%)	Holocelulosa (%)	Lignina (%)	α -celulosa (%)
1 ^{er} año y rebrotes*	0,7	2,8	1,9	94,5	1,74	81,4
Segundo año*	1,0	1,6	0,7	94,5	1,40	79,9
Tercer año	0,5	2,5	0,3	92,9	5,70	77,2
Papel de <i>Leucaena diversifolia</i>	Rendimiento (%)	Numero Kappa (pasta)	Viscosidad (pasta) (cm ³ /g)	Índice de Tracción (kNm/kg)	Índice de Estallido (kN/g)	Índice de Desgarro (mNm ² /g)
1 ^{er} año y rebrotes**	41,0	10,7	725	13,8	0,56	0,85
Segundo año**	46,4	17,4	881	20,3	0,80	1,20
Tercer año	39,7	23,7	675	10,8	0,32	0,81
Producción de biomasa de <i>L. diversifolia</i> (Ton/ha)	Primer año		Segundo año		Tercer año	
	TBH	TBS	TBH	TBS	TBH	TBS
	4,83±0,94	7,45±1,46	28,25±5,33	43,58±8,22	35,18±7,74	50,48±8,64

*(Díaz y col., 2007); **(López y col., 2008)

Porcentaje con respecto a la materia prima inicial (100 kg o.d.b.).

TBS : Total biomasa seca ; TBH : Total biomasa húmeda

En la *leucaena leucocephala Honduras*, se nota un ligero descenso de la cantidad de holocelulosa, α -celulosa y de lignina a medida que pasa el tiempo, sin embargo está dentro de rangos de valores para los materiales agrícolas.

Al comparar los resultados obtenidos en la tabla IV:1 con los de la tabla IV:2, se puede ver que la *leucaena leucocephala Honduras* presenta cantidades menores en lignina (19,4%), a la *leucaena diversifolia* (24,8%), aunque de similar valor en contenido de α -celulosa. Los extraíbles etanol-benceno y los solubles en NaOH son ligeramente mayores en la *leucaena leucocephala Honduras*.

Su producción de biomasa es menor (23,39 Ton h⁻¹ de biomasa seca al segundo año) comparado con la *leucaena diversifolia* (43,58 Ton h⁻¹ de biomasa seca) por tal razón se hicieron mas experimentaciones y estudios con esta última variedad.

Tabla IV.2. Caracterización Química y producción de *Leucaena Leucocephala*; Materia prima, Pasta y Papel obtenido

Materia Prima <i>Leucaena leucocephala Honduras</i>	Solub. en Agua cal. (%)	Solubles NaOH al 1% (%)	Extracc. Etanol-Benceno (%)	Holocelulosa (%)	Lignina (%)	α -celulosa (%)
1 ^{er} año y rebrotes*	5,0	20,3	6,0	74,1	19,4	41,2
Segundo año*	2,6	18,7	6,4	69,0	19,1	39,6
Pasta de <i>Leucaena leucocephala Honduras</i>	Solub. en Agua cal. (%)	Solubles NaOH al 1% (%)	Extracc. Etanol-Benceno (%)	Holocelulosa (%)	Lignina (%)	α -celulosa (%)
1 ^{er} año y rebrotes*	0,4	2,2	0,5	96,4	1,64	84,0
Segundo año*	1,6	4,6	0,4	94,1	1,9	80,6
Papel de <i>Leucaena leucocephala Honduras</i>	Rendimiento (%)	Numero Kappa (pasta)	Viscosidad (pasta) (cm ² /g)	Índice de Tracción (kNm/kg)	Índice de Estallido (kN/g)	Índice de Desgarro (mNm ² /g)
1 ^{er} año y rebrotes**	40,1	12,1	632	12,5	0,54	0,66
Segundo año**	45,8	15,0	769	12,6	0,60	0,81
Producción de biomasa de <i>L. leucocephala</i> (Ton/ha)	Primer año		Segundo año		Primer año Rebrote	
	TBH	TBS	TBH	TBS	TBH	TBS
	9,35	12,76	17,14	23,39	28,4	38,8

*(Díaz y col., 2007); **(López y col., 2008)

Porcentaje con respecto a la material prima inicial (100 kg o.d.b.).

TBS : Total biomasa seca ; TBH : Total biomasa húmeda

12. COMPOSTAJE

Los resultados obtenidos en la caracterización química de la materia prima para la obtención del compost se presentan en la Tabla IV:3.

De algunas materias primas encontradas en la literatura para el compostaje la que presenta similitud a las podas de *Leucaena* en contenido de materia orgánica, son las podas de olivar triturada con 92% (Molina y col., 1996) y los mas cercanas tenemos el orujo de uva con 72% (Díaz y col., 1998), gallinaza 79.9% (Cegarra y col., 2005) y la paja 112% (Navarro y col., 1995)

La relación C/N es el parámetro probablemente más utilizado para el estudio de la evolución del proceso de compostaje, asimismo es usado como un instrumento para calificar la madurez del compost, los valores de restos de hortícolas son semejantes a las podas de *Leucaena* con 19, mientras que la gallinaza presenta 12,4, el orujo de uva 30 y la paja 80.

Tabla IV.3. Caracterización Química de la Materia Prima para la Producción de Compost¹

Materia Prima	pH	CE ² dS/m	M.O. ³ (%)	N- Kjeldahl (%)	C/N	P ₂ O (%)	Na (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	MgO (%)
Podas, Hojas, Ramas <i>Leucaena</i>	4,96	6,2	93,2	2,41	19,6	0,75	0,09	3,05	2,90	0,97

¹Cada valor es el promedio de tres muestras en base seca.²CE: Conductiv.Eléctrica.

³M.O.:Materia Orgánica.

12.1 Publicación I: Intervalos de Operación Óptimos del Proceso de Compostaje

Bueno, P., Yañez, R., **Rivera, A.**, Díaz, M.J. (2009) Modelling of parameters for optimization of maturity in composting trimming residues. *Bioresour Technol.* 100(23):5859-64.

En este trabajo, se estudian los cambios en parámetros físico-químicos durante el compostaje de residuos de podas de las variedades de leucaena seleccionadas. Los parámetros que se consideraron más relevantes para la optimización fueron: capacidad de intercambio catiónico, índice de germinación, autocalentamiento, relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ y relación ácidos fúlvicos/ ácidos húmicos. Los parámetros de control del proceso de compostaje estudiados fueron: tamaño de partícula, tiempo, aireación y humedad.

Los resultados de la modelación mostraron que, en el intervalo estudiado, la humedad fue el parámetro que más influye en la madurez del proceso. Y con menor relevancia la aireación y el tamaño de partícula. Excepto para la capacidad de intercambio catiónico en la cual la mayor influencia se encontró para el tamaño de partícula.

Por otra parte, un producto con propiedades químicas aceptables implica operar a contenido de humedad medio (55%) y de medio a alto tamaño de partícula (3-5 cm). Una moderada a baja aireación ($0,2 \text{ m}_{\text{aire}}^3 \text{ kg}^{-1}$) sería el mejor compromiso para el compostaje de este podas de Leucaenas, debido a la escasa influencia estadística de esta variable independiente.



Modelling of parameters for optimization of maturity in composting trimming residues

P. Bueno, R. Yañez, A. Rivera, M.J. Díaz *

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 March 2009
Received in revised form 9 June 2009
Accepted 12 June 2009
Available online 14 July 2009

Keywords:

Compost maturity
Cation exchange capacity
Germination index
Self-heated
NH₄/NO₃ ratio

ABSTRACT

In this paper, changes in physico-chemical parameters during trimmings residue composting (cation exchange capacity, germination index, self-heated, NH₄/NO₃ ratio and C_{FA}/C_{HA} ratio) in relation to environmental composting parameters (time, aeration, moisture and particle size) of the composting process were studied. A central composite experimental design was used to obtain the polynomial model for each dependent variable. Results of the modelling showed that among the studied range, moisture was the highest influenced parameter in maturity evaluation, with respect to aeration and particle size. An exception was found for CEC evolution. In this parameter, the highest influence was found for particle size. Moreover, a product with acceptable chemical properties entails operating at medium moisture content (55%) and medium-to-high particle size (3–5 cm). Moderate to low aeration (0.2 m³ air kg⁻¹ d⁻¹) would be the best compromise to composting this residue, due to the scarce statistical influence of this independent variable.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The establishment of compost maturity is essential to ensure an optimum product quality. Maturity is the degree of completeness of the composting process. The mature compost should be the result of a completed rapid decomposition process, its biological activity should have slowed and it should have little nitrogen demands when applied to soil and growth media. It should not contain any compounds that inhibit plant growth nor any viable weeds, seeds or any other undesirable characteristics such as odours (Said-Pullicino et al., 2007). Compost maturity will be a function of the efficiency of the composting process and the throughput of the plant (Zhu, 2007). However, several limitations exist regarding accepted methods of maturity evaluation (Scaglia et al., 2000). These limitations, however, may not completely address the appropriateness for a particular end use, as the maturity evaluation methods provide indirect interpretations for the potential impact on plant growth. As such, maturity cannot be described by a single property, but rather, it can be measured by two or more chemical and biological properties (Khalil et al., 2008).

To date, no single established method has been developed to measure the relative degree of stabilization effectively and reliably. In fact, the very methods used to establish the degree of completion of the composting process are debated (Tiquia, 2005; Sellami et al., 2008).

Among the commonly used maturity test methods, the following could be cited: pH, C/N ratio evolution (Haug, 1993), low concentration of volatile organic acid in the extract (Brinton, 1998) and a stabilization in cation exchange capacity (CEC) (Harada and Inoko, 1980). Also, the degree of organic reconstitution or humification (Abouelwafa et al., 2008), plant growth and phytotoxicity bioassays (Sellami et al., 2008), calorimetric and respirometric methods (Adiani et al., 2001) and others (US Composting Council, 1997).

Moreover, the statistical relationship established between humification parameters and microbial parameters has been demonstrated, making it possible to monitor the composting process more easily and rapidly by avoiding longer and more expensive analytical procedures (Tiquia, 2005).

However, single test results are often substrate-specific and, therefore, non-transferrable and frequently a number of the tests introduced above are proposed to determine compost stability. In this way, Namkoong et al. (1999) compared the abilities of CEC, volatile solids reduction, humification index and the organic C/N ratio in determining compost maturity in three substrates. The authors found that the CEC (on an ash-free basis) and respirometric techniques were the more appropriate determinant of compost maturity.

Due to the environmental risks associated with agricultural and forested areas (fire risks), a major initiative is underway to remove excess fuels from these and other high-risk areas, although, the lack of markets for those wastes poses a problem. In this instance, the high levels of organic matter and nutrient content of the

* Corresponding author. Tel.: +34 959 21 9990; fax: +34 959 21 9983.
E-mail address: [dblanco@uhu.es](mailto:d blanco@uhu.es) (M.J. Díaz).

trimmings residues can prove to be beneficial factors in recycling this waste for agricultural purposes, by using composting processes as a low-cost natural way of recycling organic matter.

Among the studies found in bibliography, the influence of each one of the main parameters, individually, has been established (Fraser and Lau, 2000) on compost maturity. However, a combined assessment of the influence of environmental variables on the parameters of maturity most often used has not been found. The optimization of the different environmental parameters and time is of fundamental importance to minimize the composting time and maximize the maturity. This work aims to elucidate the optimum values for aeration, moisture and particle size at a fixed initial C/N ratio (19.6) (near to the optimum found in the above mentioned bibliography), to determine the best composting conditions to ensure an optimum composting evolution (minimum composting time and maximum maturity) and thereby help to correct composting plant design.

2. Methods

2.1. Composting reactors

Lignocellulosic waste (legume trimming residues), collected from legumes used in soil restoration, was mixed to get uniform feed material and chipped at three different particle size levels. About 20 kg of the mixture was placed in each reactor. The most relevant chemical characteristics of the raw materials and final composts are reported in Table 1.

The cylindrical composting reactors were formed from an acrylic column (0.5 m in diameter, 1 m in depth). To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, it was insulated with polyurethane foam. Compressed air was introduced at the bottom of each reactor and evenly distributed throughout the waste mixture by means of a perforated plate.

Independent variables were established following a three level, central composite experimental design. The levels of the factors used in the experimental design were: 40%, 55% and 70% (Madejon et al., 2002; Zavala and Funamizu, 2005) for moisture content (*M*), 0.2, 0.4 and 0.6 m³ air kg⁻¹ d⁻¹ (Kulcu and Yaldiz, 2004) for aeration (*A*), 1, 3 and 5 cm (Haug, 1993) for particle size (*P*) and 1, 39 and 78 days residence, respectively for time. To ensure initial

conditions, water losses were compensated for by the addition of water during active composting.

2.2. Analytical methods

Samples were collected at four randomised points. Subsamples were dried (60 °C) and ground (0–25 mm). Moisture was determined by drying a 105 °C to constant weight. The mixtures were analyzed for the following parameters: pH (1:5 w/v) using a pH electrode, total organic matter (OM) by loss on ignition (550 °C for 5 h) (Allison, 1965), total P, K, calcium (Ca), magnesium (Mg). Macro and micro-elements were obtained by inductively coupled plasma (ICP) spectrometry following nitric/hydrochloric acid digestion (Barnhisel and Bertsch, 1982) and Kjeldahl-N using the Bremnen (1996) method.

To determine of the maturity of the compost:

- The cation exchange capacity (CEC) was measured by the barium acetate method (Harada and Inoko, 1980).
- The effects of composting variables on seedling emergence were determined utilizing samples of water extracts as germination media and *Lepidium sativum* L. as a test species (Zucconi et al., 1985). After incubation at 25 °C for 72 h in the dark, germinated the seeds were counted (G) and the radical length (L) was measured. The germination index (Gi) was calculated according to the formula $G_i = [(G/G_0) * (L/L_0)]$, where G_0 and L_0 are, respectively the germination percentage and radical growth of the 100% H₂O control (Zucconi et al., 1985). The global germination index (GI) calculated was the Gi average of the 50% and 75% dilution treatments.
- The Dewar self-heating test (Brinton et al., 1995) was followed and we tracked a fresh compost through to completion with this method. Initially the biomass was Dewar Class I (=immature) and it was followed through to final stability or until achieving Class V (=finished compost).
- The NH₄⁺-N using the KCl and NO₃⁻-N using the H₂O extraction methods (Mulvaney, 1996).
- To extract the humic substances, the samples were treated with 0.1 M NaOH (1:20 w/v ratio) and constantly shaken for 4 h. After centrifugation for 15 min at 8000g, the super-

Table 1
Chemical characterisation^a of the raw material (LTR) and the final composts (R1–R15, *t* = 78 days).

(^b A ^c M ^d P ^e)	pH	EC ^f (dS m ⁻¹)	OM ^g (%)	N–NO ₃ (g kg ⁻¹)	N–NH ₄ (g kg ⁻¹)	C/N	P ₂ O (%)	Na (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	MgO (%)
LTR	4.96	6.2	93.2	4.9	0.01	19.6	0.75	0.09	3.05	2.90	0.97
R1 (1, –1, 1, –1)	7.42	3.1	90.3	15.3	0.03	12.6	1.20	0.11	4.98	4.24	1.26
R2 (1, 1, 1, –1)	7.49	3.7	87.5	39.5	0.05	21.5	1.41	0.21	6.09	5.24	1.51
R3 (1, 0, 1, 0)	7.33	3.4	89.2	13.3	0.02	16.5	0.93	0.12	4.79	4.49	1.39
R4 (1, 1, 1, 1)	7.16	5.9	88.1	99.2	0.03	17.4	0.83	0.16	4.88	3.42	0.93
R5 (1, –1, 1, 1)	7.06	6.7	87.3	92.3	0.06	17.0	0.52	0.09	2.95	2.32	0.70
R6 (1, 1, 0, 0)	7.20	6.5	90.5	79.4	0.01	16.0	1.05	0.11	4.98	4.21	1.13
R7 (1, 0, 0, 0)	7.38	6.4	86.2	33.2	0.47	20.0	0.96	0.10	4.05	3.34	0.99
R8 (1, 0, 0, 1)	7.50	8.2	91.3	129.4	0.09	15.9	0.80	0.27	3.78	3.46	0.76
R9 (1, 0, 0, –1)	7.35	6.4	90.7	28.5	0.08	19.5	1.17	0.11	5.27	3.96	1.18
R10 (1, –1, 0, 0)	7.36	6.5	90.6	42.5	0.05	18.3	0.91	0.11	4.06	3.42	0.92
R11 (1, –1, –1, –1)	7.16	6.3	91.6	29.4	0.06	15.4	0.99	0.19	4.40	3.37	0.98
R12 (1, 1, –1, –1)	7.45	7.3	91.0	59.4	0.02	16.0	0.99	0.11	5.04	4.20	1.27
R13 (1, 0, –1, 0)	7.57	8.0	89.5	15.4	0.21	16.7	0.90	0.10	4.12	4.24	1.11
R14 (1, 1, –1, 1)	7.26	6.5	86.8	34.1	0.33	16.7	0.41	0.14	2.25	1.53	0.44
R15 (1, –1, –1, 1)	7.38	7.5	90.0	41.8	0.37	19.6	0.64	0.07	3.11	2.21	0.66

^a Each value is the average of three samples, dry weight basis. Ri (time, aeration, moisture and particle size).

^b Time (*t*), 1 (78 days).

^c Aeration (*A*), –1 (0.2 m³ air kg⁻¹ d⁻¹), 0 (0.4 m³ air kg⁻¹ d⁻¹), 1 (0.6 m³ air kg⁻¹ d⁻¹).

^d Moisture (*M*), –1 (40%), 0 (55%), 1 (70%).

^e Particle size (*P*), –1 (1 cm), 0 (3 cm), 1 (5 cm).

^f EC, electrical conductivity.

^g OM, organic matter (dry matter basis).

natants were divided into two fractions, one of which was stored for later analysis (total extractable fraction), and the other adjusted to pH 2 by adding concentrated H₂SO₄. The precipitates formed at pH 2, the humic acid fractions, were allowed to coagulate for 24 h at 4 °C. The dissolved fulvic acids were separated by centrifugation, as above, and stored for carbon analyses. The carbon concentration of the humic acid fractions (C_{HA}) was calculated by subtracting the carbon of the fulvic acid fraction (C_{FA}) from the carbon of the total extractable fraction (C_{EX}) (Sánchez-Monedero et al., 2001).

2.3. Experimental design for the incubation process and statistical analysis

To relate the dependent (CEC, GI, Self Heated, NH₄/NO₃, C_{FA}/C_{HA}) and independent (aeration, moisture, particle size and time) variables with the minimum possible number of experiments, a 2ⁿ central composite factor design was used. The design enabled the construction of second-order polynomials in the independent variables and the identification of statistical significance in the variables (Akhnazarova and Kafarov, 1982). Fifteen experiments were conducted for the study, using three variables each at three levels (R1–R15). The central combination for the experimental design was as follows: t = 39 days, A = 0.4 m³ air kg⁻¹ d⁻¹, M = 55% and P = 3 cm.

Independent variables were normalized by using the following equation (Díaz et al., 2004).

$$X_n = \frac{X - \bar{X}}{(X_{max} - X_{min})/2}$$

where X is the absolute value of the independent variable concerned, \bar{X} is the average value of the variable and X_{max} and X_{min} are its maximum and minimum value, respectively.

The independent variables used in the equations relating to both types of variable, were those having a statistically significant coefficient (viz. those not exceeding a significance level of 0.05 in Student's t-test and having a 95% confidence interval excluding zero).

3. Results and discussion

3.1. Relative influence of selected variables on maturity parameters

The polynomials mathematical models are obtained (Table 2) substituting the values of the measured independent variables for each dependent variable, and applying a polynomial model analysis for each one of the dependent variables as a function of the independent variables. These equations can be used to estimate the variation of dependent variables with changes in the independent variables over the ranges considered, on the constancy of the other two variables. Each value used to obtain the

equations is an average of four samples. The deviations for these parameters from their respective means were all less than 5–10%.

Identifying the independent variables with the strongest and weakest influence on the dependent variables in equations is not so easy, since the former contain quadratic terms and the others involve interactions between two independent variables.

Fig. 1 shows a plot of each dependent variable against each independent one, constructed by changing all the independent variables between the normalized values from -1 to +1, following the Díaz et al. (2004) method for analyzing the relative influence of studied parameters. Fig. 1 also shows (in brackets) the values, which allow one to weigh the relative influences as percentages, of each independent variable on the variation of each dependent variable.

To determine the values of the independent variables giving the CEC, GI, self-heating, N-NH₄⁺/N-NO₃⁻ ratio (NH₄/NO₃) and C_{FA}/C_{HA}, the response surfaces for each dependent variable were plotted at three levels of the independent variable most strongly influenced (Figs. 2–6).

As can be seen in Fig. 1, time is the variable that most strongly influences the composting evolution and this fact could minimize the relative impact among the other studied variables (aeration, moisture and particle size). Therefore, a relative influence among the rest of the independent variables (aeration, moisture and particle size) has been obtained.

For CEC evolution, the highest influence (among studied range of parameters and without the influence of time) for particle size has been found, this fact is not corroborated by the others maturity indexes. The CEC in composting have been associated to the accumulation of materials bearing a negative charge, such as lignin-derived products and the increase of carboxyl and/or phenolic hydroxyl groups (Roig et al., 1988) meaning these components could be more available under low particle size composting reactions. Following particle size, a relative higher influence for moisture with respect to aeration has been found.

For the GI, a high influence for aeration has been found. The GI has been related to the presence of phytotoxic organic compounds in the compost, which produce an inhibitory effect on germination. It is well known that water is essential to biological decomposition. However, too much moisture interferes with oxygen transfer and leads to anaerobic conditions. Decomposition continues anaerobically, but it is incomplete, creating odorous and phytotoxic compounds, and as such, a high dependence of GI and moisture could be deduced. On the other hand, a high influence of aeration rate on phytotoxicity tests carried out on spent pig litter-sludges and mixtures of kitchen bio-waste and peat composts was found by Himanen et al. (2006). Data from those tests showed that maturation degree as well as aeration rate of the mass has an impact on the development of toxic effects for plants.

The self-heating dependent variable shows the highest composting time dependence among the maturity indexes evaluated, and a negative influence of this variable on self-heating has been

Table 2 Equations yielded for each dependent variable.

Eq.	Equation	r ²	F	df
(1)	CEC = 69.101 + 31.2255 X _T - 4.50257 X _{PZ} + 1.286718 X _T X _T + 4.4037 X _M X _M - 6.7516 X _T X _M - 11.8219887 X _T X _{PZ} - 3.749 X _A X _{PZ} - 7.7374 X _M X _{PZ}	0.97	174	8.4
(2)	GI = 0.127 + 0.081 X _T - 0.105 X _A - 0.08 X _M + 0.0895 X _T X _T + 0.0557 X _M X _M + 0.0321 X _T X _A + 0.0503 X _T X _M - 0.047 X _T X _{PZ} - 0.135 X _A X _M - 0.028 X _A X _{PZ} - 0.048 X _M X _{PZ}	0.69	19.1	8.4
(3)	SH = 16.59 - 3.61 X _T + 2.95 X _T X _T + 0.74 X _T X _M - 0.43 X _M X _A	0.85	74.0	4.5
(4)	NH ₄ /NO ₃ = 7.29 - 5.591 X _T + 1.857 X _{PZ} + 2.27 X _T X _T - 1.569 X _A X _A - 1.215 X _T X _M - 1.5322 X _M X _{PZ}	0.87	29.1	6.1
(5)	C _{FA} /C _{HA} = 1.3778 - 0.353 X _T - 0.153 X _A X _A - 0.91 X _M X _{PZ}	0.65	7.2	3.4

Where CEC denotes cation exchange capacity (meq kg⁻¹), GI the germination index (%), SH the self-heating capacity (°C), NH₄/NO₃ the ammonium-nitrate ratio, C_{FA}/C_{HA} the fulvic acid-humic acid ratio and X_T, X_A, X_M and X_{PZ} the normalized value of the composting time, aeration, moisture, and particle size, respectively. The differences between the experimental values and those estimated by using the previous equations never exceeded 10% or 15% of the former.





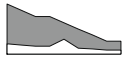










Independent variables	Aeration	Moisture	Particle size
<u>Dependent variables</u>			
CEC (meq kg ⁻¹) (50-140)	 (2.1%)	 (9.6%)	 (41.1%)
GI (0-0.75)	 (31.4%)	 (53.8%)	 (0.2%)
Self-Heating (°C) (14.2-24.8)	 (4.9%)	 (13.5%)	 (0.7%)
NH ₄ /NO ₃ (0.5-18.6)	 (12.1%)	 (4.9%)	 (0.5%)
FA/HA (0.1-2.6)	 (3.8%)	 (36.6%)	 (36.6%)

Fig. 1. Variation of dependent variables as a function of normalized control parameters as independent composting variables.

found. After that higher influences for moisture with respect to aeration and particle size have been found. It may be due to that the selected studied aeration conditions are sufficient for microorganism needs. On the other hand, the Dewar self-heating procedure is dependent upon the correct amount of moisture being present in the sample, if the moisture is too low or too high, then the Dewar test could be underestimated (Brinton et al., 1995).

A similar method was following by NH₄/NO₃, however, the relative influences between moisture and particle size were changed. This fact can be explained due to the high dependence of aeration in the NH₄⁺ to NO₃⁻ transformation (Haug and Ellsworth, 1991).

As expected, the values for the HA fractions (2.3–9.5) were much greater than for the FA fractions (1.5–4.4). As curing time increased, significant increases in the HA, and FA were observed. This implies that aromatic molecules were formed or concentrated during curing in these two composts. However, the HA fractions are

normally generated in higher proportion towards the last stage of composting (Veecken et al., 2000), hence, the FA/HA relationship should tend to decrease. The pathways for the formation of humic substances have been extensively described by Stevenson (1984), and the low weights of aeration on humic substances formation are explained.

3.2. Independent parameters evolution

In Fig. 2, the CEC evolution among selected environmental parameters is found. The data on CEC of the composts show that the values increased steadily up to 78 days in all the reactors. The increase in CEC during composting could be attributed to the accumulation of materials bearing a negative charge, such as lignin-derived products, and the increase of carboxyl and/or phenolic hydroxyl groups (Roig et al., 1988). In general, the CEC values

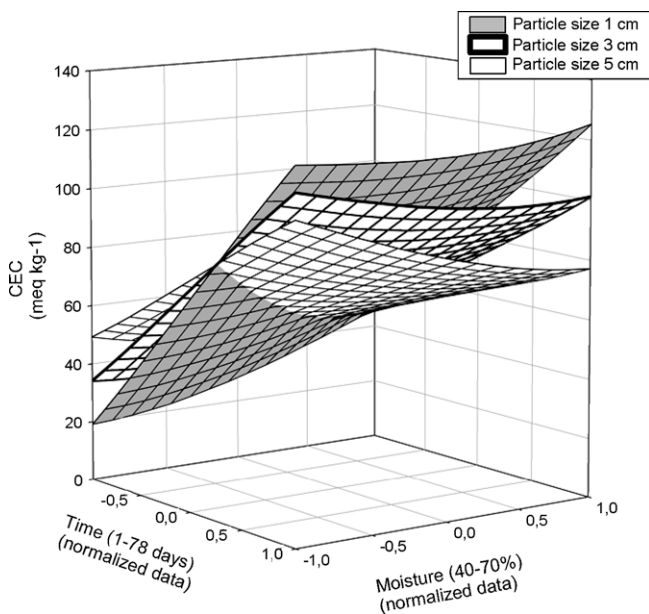


Fig. 2. CEC evolution as a function of (normalized) operation time and moisture. In the figure, each curve corresponds to a different level of particle size.

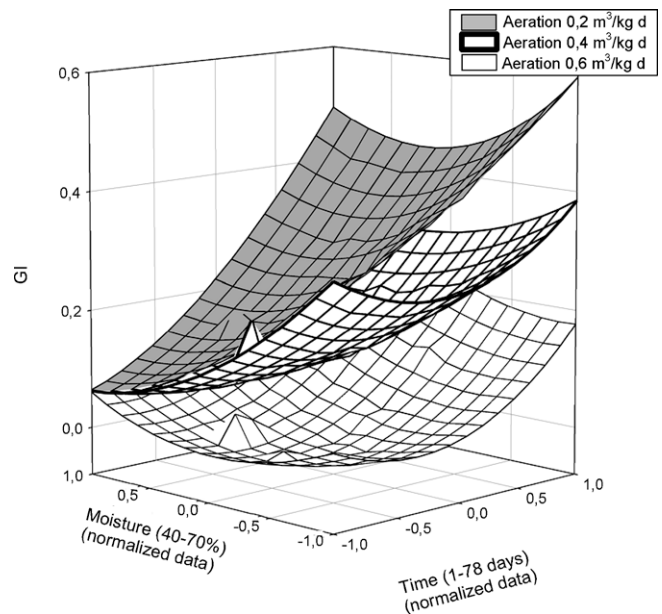


Fig. 3. Germination Index evolution as a function of (normalized) operation time and moisture. In the figure, each curve corresponds to a different level of aeration.

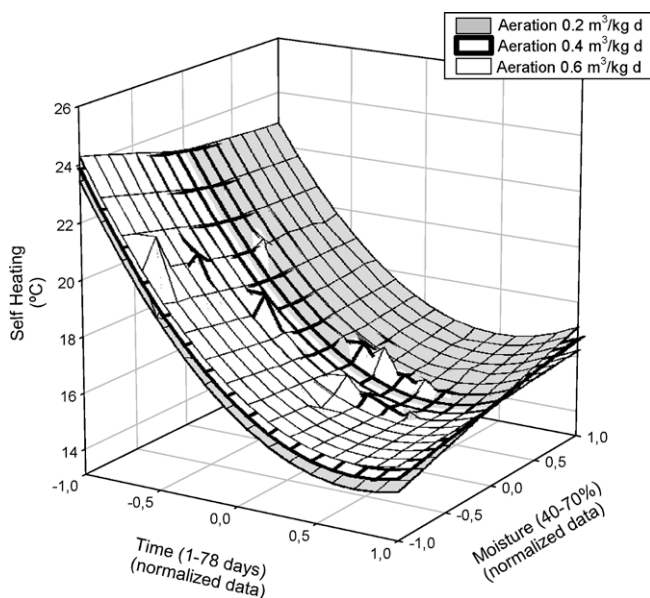


Fig. 4. Self-heating evolution as a function of (normalized) operation time and moisture. In the figure, each curve corresponds to a different level of aeration.

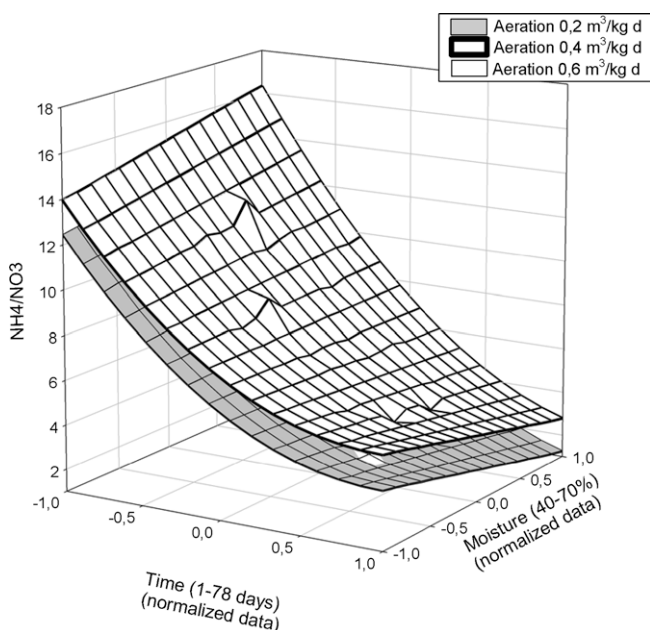


Fig. 5. NH_4/NO_3 evolution as a function of (normalized) operation time and moisture. In the figure, each curve corresponds to a different level of aeration.

found for 1 cm particle size reactors were higher than the others. Therefore, a negative influence of particle size on CEC values has been found. In addition to this, a slight positive influence of moisture on CEC values has been found under low particle size values.

The GI evolution is shown in Fig. 3. Similarly to those found for CEC, the values increased steadily up to 78 days in all the reactors. Moreover, the results obtained for the different composting reactors showed that the different values of the composting parameters on the initial components did cause appreciable differences in the final GI values. In that form, aeration rate and moisture seemed to affect these compositions, in that the composts characterized by smaller aeration rate ($0.2 \text{ m}^3 \text{ air kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$) and high moisture content (70%) presented higher GI values. The data obtained are according to those found by Sellami et al. (2008) for

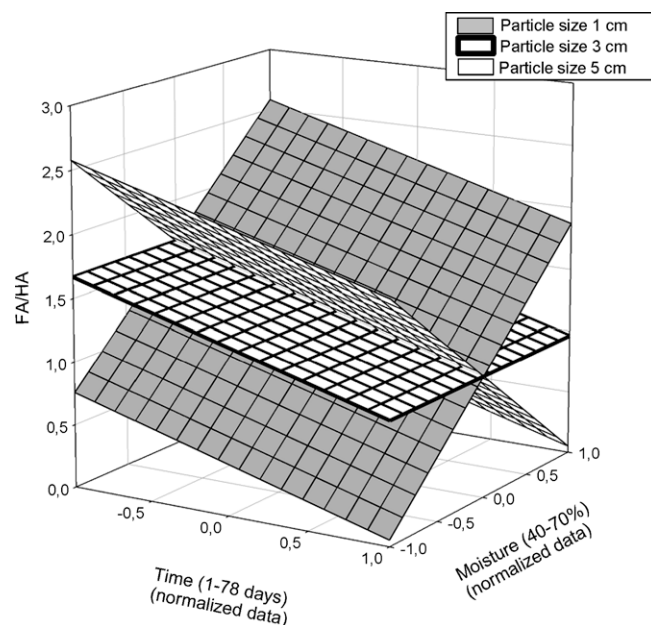


Fig. 6. Fulvic acid-humic acid ratio (FA/HA) evolution as a function of (normalized) operation time and moisture. In the figure, each curve corresponds to a different level of particle size.

olive mill wastes, Huang et al. (2001) for pig manure and leaves and Wong et al. (2001) for soybean residues and leaves.

In Fig. 4, the typical self-heating evolution in the composting process has been found for all the reactors. An initial high self-heating increment ($>20 \text{ }^\circ\text{C}$ – active compost), followed by a progressive descent to finished compost ($<15 \text{ }^\circ\text{C}$) have been found in all the reactors. Also, due to the commented high influence for time, low differences among moisture, aeration and particle size have been found.

In all reactors, the NH_4/NO_3 concentrations decreased significantly at the final stage, due to the loss or transformation (mineralization) of NH_4^+ on NO_3^- . Subsequently, an increment of NO_3^- was found. During the mesophilic phase, the N-NH_4^+ contents were kept at a low level, and almost no ammonia was emitted at 70 days of composting (data not shown). In Fig. 5, it can be observed that NH_4/NO_3 evolution is highly affected by operation time and aeration. An increment in aeration produces a descent in NH_4/NO_3 contents over the moisture range considered. With respect to particle size, a slight positive influence has been found.

To obtain suitable NH_4/NO_3 final values, high time and moisture content and low aeration rates could be used.

The FA/HA (Fig. 6) shows a progressive descent from 2.6 to 0.1 during composting. The main factor in that descent was the time. It was more affected by particle size and moisture than by aeration. In that form, the values found for high particle size and low moisture contents are similar to those found for low particle size and high moisture contents.

3.3. Characteristics of the final composts

To gather information on the potential agronomic value of the obtained end-product analyses on the nutrient content, heavy metals and physical properties were performed (Table 1). Results revealed high amounts of macronutrients, particularly K, moderate conductivity and neutral final pH. The practical absence of heavy metals confirms the safety of the original materials. The OM concentration ranged between 86% and 93%, depending on the degree of mineralization achieved. Low concentrations of inorganic nitrogen (NH_4^+ , NO_3^-) were detected in all cases, which indicate that N is

mainly associated to organic fractions. However, the N-NO₃ was higher in R4 and R5.

Due to the balance of the main nutrients and maturity, the composts studied could be used as organic fertilizers and they would seem to have a high agronomic value.

4. Conclusions

The results of experiments indicated that the in-vessel composting process of trimming residues is technically feasible in an extensive rank of environmental parameter values (aeration, moisture and particle size).

The maturity indexes evolution is mainly affected by moisture rather than by particle size and aeration. However, the more important factors that increased CEC content were particle size and decreased N-NH₄⁺/N-NO₃⁻ is aeration.

Moreover, a product with acceptable chemical properties entails operating at medium moisture content (55%), medium-to-high particle size (3–5 cm) and moderate to low aeration (0.2 m³ air kg⁻¹ d⁻¹) would be the best compromise to composting this residue.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the CICYT (Science, Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government)-FEDER, project number CTQ2004-06564-C0404/PPQ and CTM2007-62117. R. Yañez is grateful to the Ministerio de Educación y Ciencia for financial support through the Juan de la Cierva contract.

References

- Abouelwafa, R., Amir, S., Souabi, S., Winterton, P., Ndira, V., Revel, J.C., Hafidi, M., 2008. The fulvic acid fraction as it changes in the mature phase of vegetable oil-mill sludge and domestic waste composting. *Bioresource Technology* 99 (14), 6112–6118.
- Adiani, F., Lozzi, P., Genevini, P., 2001. Determination of biological stability by oxygen uptake on municipal solid waste and derived products. *Compost Science and Utilization* 9 (2), 163–178.
- Akhazarova, S., Kafarov, V., 1982. *Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering*. Mir Publisher, Moscow.
- Allison, L.E., 1965. Organic carbon. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, J.L., Ensinger, L.E., Clark, F.E., Dinauer, R.C. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*, vol. II. SSSA, Madison, WI, pp. 367–378.
- Barnhisel, R., Bertsch, P.M., 1982. Digestion with perchloric-nitric acids. In: Page, A.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbial Properties*. Monograph Agronomy ASA No. 9, second ed. SSSA, Madison, WI, USA, pp. 279–280.
- Bremner, J.M., 1996. Nitrogen-total. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*, vol. III. SSSA, Madison, WI, pp. 1085–1121.
- Brinton, W.F., 1998. Volatile organic acids in compost: production and odorant aspects. *Compost Science and Utilization* 6 (1), 75–82.
- Brinton Jr., W.F., Evans, E., Droffner, M.L., Brinton, R.B., 1995. Standardized test for evaluation of compost self-heating. *Biocycle* 36, 64–69.
- Díaz, M.J., Alfaro, A., García, M.M., Eugenio, M.E., Ariza, J., López, F., 2004. Ethanol pulping from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L. f. ssp *palmensis*). A new promising source for cellulose pulp. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (8), 1875–1881.
- Fraser, B.S., Lau, A.K., 2000. The effects of process control strategies on composting rate and odour emission. *Compost Science and Utilization* 8 (4), 274–292.
- Harada, Y., Inoko, A., 1980. The measurement of the cation-exchange capacity of composts for the estimation of the degree of maturity. *Soil Science Plant Nutrients* 26, 127–134.
- Haug, R.T., 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- Haug, R.T., Ellsworth, W.F., 1991. Measuring compost substrate degradability. *Biocycle* 32 (1), 56–62.
- Himanen, M., Latva-Kala, K., Itävaara, M., Hänninen, K., 2006. A method for measuring low-weight carboxylic acids from biosolid compost. *Journal Environmental Quality* 35, 516–521.
- Huang, G.F., Fang, M., Wu, Q.T., Zhou, L.X., Liao, X.D., Wong, J.W., 2001. Co-composting of pig manure with leaves. *Environmental Technology* 22 (10), 1203–1212.
- Khalil, A., Domeizel, M., Prudent, P., 2008. Monitoring of green waste composting process based on redox potential. *Bioresource Technology* 99 (14), 6037–6045.
- Kulcu, R., Yaldiz, O., 2004. Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricultural wastes. *Bioresource Technology* 93 (1), 49–57.
- Madejon, E., Diaz, M.J., Lopez, R., Cabrera, F., 2002. New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials. *Bioresource Technology* 85 (1), 73–78.
- Mulvaney, R.L., 1996. Nitrogen-inorganic forms. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*, vol. III. SSSA, Madison, WI, pp. 1123–1184.
- Namkoong, W., Hwang, E., Cheong, J., Choi, J., 1999. A comparative evaluation of maturity parameters for food waste composting. *Compost Science and Utilization* 7 (2), 55–62.
- Roig, A., Lax, A., Cegarra, J., Costa, F., Hernández, M.T., 1988. Cation exchange capacity as a parameter for measuring the humification degree of manures. *Soil Science* 146 (5), 311–316.
- Said-Pullicino, D., Erriquens, F.G., Gigliotti, G., 2007. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresource Technology* 98 (9), 1822–1831.
- Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Paredes, C., Bernal, M.P., 2001. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Bioresource Technology* 78 (3), 301–308.
- Scaglia, B., Tambone, F., Genevini, P.L., Adani, F., 2000. Respiration index determination: dynamic and static approaches. *Compost Science and Utilization* 8 (2), 90–98.
- Sellami, F., Hachicha, S., Chtourou, M., Medhioub, K., Ammar, E., 2008. Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters. *Bioresource Technology* 99 (15), 6900–6907.
- Stevenson, F.J., 1984. *Humic Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley, New York.
- Tiquia, S.M., 2005. Microbiological parameters as indicators of compost maturity. *Journal Applied Microbiology* 99, 816–828.
- US Composting Council, 1997. *Respirometry*. In: *Test Methods for the Examination of Composting and Compost*. The US Composting Council, Bethesda, Maryland, USA, pp. 9-165–9-194.
- Veeken, A., Nierop, K., De Wilde, V., Hamelers, B., 2000. Characterization of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. *Bioresource Technology* 72, 33–41.
- Wong, J.W., Mak, K.F., Chan, N.W., Lam, A., Fang, M., Zhou, L.X., Wu, Q.T., Liao, X.D., 2001. Co-composting of soybean residues and leaves in Hong Kong. *Bioresource Technology* 76 (2), 99–106.
- Zavala, M.A.L., Funamizu, N., 2005. Effect of moisture content on the composting process in a biotoilet system. *Compost Science and Utilization* 13 (3), 208–216.
- Zhu, N., 2007. Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw. *Bioresource Technology* 98 (1), 9–13.
- Zucconi, F., Monaco, A., Forte, M., 1985. *Phytotoxins during the stabilisation of organic matter*. In: Gasser, J.K.R. (Ed.), *Composting of Agricultural and Other Wastes*. Elsevier Applied Science Publications, London, UK, pp. 73–85.

12.2. Publicacion II: Degradabilidad selectiva de la biomasa durante el compostaje

Yañez, R., Bueno, P., **Rivera, A.**, García-Barneto, A., Díaz, M.J. (2010) Selective organic compounds degradation under controlling composting conditions. *Waste Manag.* 30(5):755-63.

En este trabajo se ha estudiado la influencia de los parámetros de compostaje en la degradación/estabilización selectiva de la materia orgánica durante dicho proceso. Los parámetros seleccionados fueron: celulosa, xilano, arabinano, grupos acetilo, ácidos glucurónico, ácidos galacturónico (fracciones fácilmente biodegradables) y lignina (compuesto resistente). Así como la formación de las sustancias húmicas. Los parámetros de control del proceso de compostaje estudiados fueron: tamaño de partícula, tiempo, aireación y humedad.

La evolución de la materia orgánica está claramente influenciada por los parámetros de compostaje estudiados. Todos los resultados fueron concordantes, con un aumento de las sustancias húmicas y lignina y una disminución de la celulosa y compuestos hemicalulósicos. La mayor degradación para celulosa, xilano, grupos acetilo y los contenidos ácidos glucurónico se han observado a tamaño de partícula bajo (1 cm) y altos contenidos de humedad (70%). Sin embargo, los valores de lignina más bajos, que corresponden con los contenidos más altos de húmicas se han encontrado a tamaño de partículas.



Selective organic compounds degradation under controlling composting conditions

R. Yañez^a, P. Bueno^b, A. Rivera^b, A. García-Barneto^b, M.J. Díaz^{b,*}

^aDepartamento de Ingeniería Química, Campus Ourense, Universidad de Vigo, Ourense, Spain

^bDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Accepted 14 January 2010

ABSTRACT

Organic matter stabilization resulted from the decrease of cellulose, xylan, arabinan, acetyl groups, glucuronic acids, galacturonic acids (easily biodegradable fractions) and the increase of lignin (resistant compound) and humic substances coming from the initial wastes have been studied. A central composite experimental design was used to investigate the influence of environmental composting parameters (moisture, aeration and particle size) on organic matter evolution. The organic matter evolution was clearly influenced by the studied composting parameters. All results were concordant, with an increase of humic substances and lignin and a decrease of the rest of the cellulose and hemicellulose compounds. Lower cellulose, xylan, acetyl groups and glucuronic acids contents (higher degradation) have been observed under low particle size (1 cm) and higher moisture content (70%). However lower lignin and higher humic substances under medium (3 cm) to low particle size and low moisture content (40%) have been found.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Agricultural residues are the most potential renewable resource. Under this perspective, the necessary harvesting for the suitable re-growth of plants provides trimming residues that could be an environmental problem. An excellent way to valorize these residues is by converting them into compost which can be employed as an organic fertilizer and soil conditioner.

Composting is a controlled biological oxidation process that converts large particles in a mixture of organic materials to a more homogeneous, humus-like material (Haug, 1993). In this form, it is a process that involves a complex ecosystem with many interacting factors (microorganisms and composting process variables), in which biodegradable organic wastes are stabilized (Tang et al., 2004).

Agricultural residues and most of the plant litter represent the major part of the biomass and are collectively called lignocellulosic materials (Kuhad et al., 1997). Lignocellulosic materials are mainly composed of cellulose, hemicelluloses, and lignin (Haug, 1993). Hemicelluloses are a mixed group of both linear and branched heteropolymers mainly comprising five monomeric sugars, such as glucose, mannose, galactose, xylose, arabinose (Kuhad et al., 1997). Lignocellulosic compound possesses recalcitrant macromolecules which can produce phytotoxic metabolites as it is slowly decomposed (Requena et al., 1996). Moreover, the biological (enzymatic) degradation of cellulose and hemicelluloses requires a com-

plex set of different enzymes. The enzymes involved in the composting process include cellulases, hemicellulases, proteases, lipases, phosphatases and arylsulphatases (Mondini et al., 2004).

The mechanisms of cellulose and hemicelluloses enzymatic degradation have been inhibited by numerous factors including substrate intricacy and multiplicity of the enzymes involved (Ade-mark et al., 1998). This requires an exhaustive investigation due to the wide variability in many of the parameters involved in maintaining the composting process (Kim et al., 2004). In this way, several studies have related the difficulty in degrading lignocellulose during composting and its dependence on the characteristics of the raw organic matter and on the variables implied in the composting process (Tseng et al., 1996; Vikman et al., 2002; Vargas-García et al., 2007a).

Since lignocellulose components are abundant in the agricultural wastes, its suitable degradation is essential to obtain an optimum composting process. In that form, lignin is the fraction which most resists biodegradation and shows a very low degradation in composting (Vargas-García et al., 2007b), however, due to a lower degree of polymerization and their amorphous nature, hemicelluloses can be easier degraded than cellulose (Kuhad et al., 1997).

On the other hand, the main factors in the control of composting include: (i) environmental parameters (temperature, moisture content, pH, aeration) and (ii) substrate nature parameters (C/N ratio, particle size and nutrient content) (Bueno et al., 2008).

Temperature is a key factor in lignocellulose compounds degradation during composting. In this manner, maximum enzyme activities are manifested during the thermophilic phase (Eiland et al., 2001; Goyal et al., 2005). And a marked decrease in enzyme activity have been found just after maximum temperature

* Corresponding author. Tel.: +34 959 21 9990; fax: +34 959 21 9983.
E-mail address: d blanco@uhu.es (M.J. Díaz).

followed by a slow, constant decrease throughout the remaining composting period (Eiland et al., 2001).

Aeration and moisture control are the usually applied parameters in practical composting operations (Haug, 1993). Lignocellulose degrading enzymes are aerobic and hydrolytic (Maijala, 2000) Its optimization is necessary to correctly develop the composting process. Additionally, substrate nature parameters, with exception to particle size, are none usually modified in full-scale systems.

In order to effectively control the composting process, it is necessary to understand the lignocellulose changes, during the decomposition of organic matters. Several factors were reported to be related to the efficiency of the degradation of lignocellulosic materials during composting process such as controlled temperature, microorganisms concentration (Hankin et al., 1976; Eiland et al., 2001; Vargas-García et al., 2007a,b). Nevertheless, models, which include observation of the influence of control parameters on selective lignocellulose components, have not been found.

The main objective of this work is to develop an empirical model to determine the relative influence of moisture, aeration, particle size and time on lignocellulose components degradation.

2. Materials and methods

2.1. Composting

Lignocellulosic waste, collected from legume trimming residues used in soil restoration (leucaena mainly (85% w/w, but also had Tagasaste and Sesbania), was mixed to get uniform feed material and chipped at three different particle size levels. About 20 kg of mixture was placed in each reactor. The most relevant chemical characteristics of the raw materials and final composts are reported in Table 1.

The cylindrical composting reactors were formed from an acrylic column (0.5 m in diameter, 1 m in depth). To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, it was insulated with polyurethane foam. Two sensors for temperature (K thermocouples, TMC6-HA) check were placed at the center and on top of the reactor. An additional sensor temperature was placed outside the reactor to obtain the environmental temperature (Protimeter-MMS-Plus). Temperatures were recorded every 0.5 days in each

reactor by two data-loggers (HOBO U12-006). Compressed air was introduced to the bottom of each reactor and evenly distributed to the waste mixture through a perforated plate.

Different referenced models (Nakasaka et al., 1987; Solé-Mauri et al., 2007) were analyzed in order to determine the range of the operational variables. Moisture content, aeration and particle size were established following a (three levels) central composite experimental design. To modeling the evolution of the composting process, the time has been used as independent variable. The moisture (M), aeration (A), particle size (PZ) and time (t) used in the different experiments of the factorial design were 40%, 55% and 70% (Madejon et al., 2002; Zavala and Funamizu, 2005), 0.2, 0.4 and 0.6 $l_{air} kg^{-1} min^{-1}$ (o.d.b.) (Kulcu and Yaldiz, 2004; Yamada and Kawase, 2006), 1, 3 and 5 cm (Haug, 1993) and 1, 39 and 78 days, respectively. To ensure initial conditions, water losses were compensated by the addition of water during active composting (30 days).

2.2. Experimental design

In order to be able to relate the dependent and independent variables with the minimum possible number of experiments, a central composite factor design for two factors that enabled the construction of second-order polynomials in the independent variables and the identification of statistical significance in the variables was used (Akhazarova and Kafarov, 1982). For a number n of variables, three point groups are established, viz. 2^n points that constitute a factor design, $2 * n$ axial points and a central point and the total number of points needed is $N = 2^n + 2 * n + 1$.

With four independent variables (moisture, aeration, particle size and time.), 26 experiments were enough to fit a second-order polynomial model (16 reactors were used simultaneously and samples taken at different times depending on the experimental design). The independent variables were normalized to values from -1 to $+1$ using Eq. (1) to facilitate direct comparison of the coefficients of the resulting polynomial equation and an understanding of the effects of the individual independent variables on the dependent variables considered.

$$X_n = \frac{X - \bar{X}}{(X_{max} - X_{min})/2} \quad (1)$$

Table 1
Chemical characterisation^a of the raw materials (LTR) and the final composts (R1–R15, $t = 78$ days).

t^b	A	M	PZ	pH	EC ^c dS m^{-1}	OM ^d %	N ^e %	C/N
LTR				4.96	6.2	93.2	2.41	19.6
R1 (1, -1, 1, -1)				7.42	3.1	90.3	2.56	12.6
R2 (1, 1, 1, -1)				7.49	3.7	87.5	3.85	21.5
R3 (1, 0, 1, 0)				7.33	3.4	89.2	2.30	16.5
R4 (1, 1, 1, 1)				7.16	5.9	88.1	2.96	17.4
R5 (1, -1, 1, 1)				7.06	6.7	87.3	2.79	17.0
R6 (1, 1, 0, 0)				7.20	6.5	90.5	2.95	16.0
R7 (1, 0, 0, 0)				7.38	6.4	84.2	2.91	20.0
R8 (1, 0, 0, 1)				7.50	8.2	91.3	2.53	15.9
R9 (1, 0, 0, -1)				7.35	6.4	90.7	3.16	19.5
R10 (1, -1, 0, 0)				7.36	6.5	90.6	2.59	18.3
R11 (1, -1, -1, -1)				7.16	6.3	91.6	2.79	15.4
R12 (1, 1, -1, -1)				7.45	7.0	91.0	3.29	16.0
R13 (1, 0, -1, 0)				7.57	8.0	89.9	3.12	16.7
R14 (1, 1, -1, 1)				7.26	6.5	86.8	2.88	16.7
R15 (1, -1, -1, 1)				7.38	7.5	90.0	2.99	19.6

^a Each value is the average of three samples, dry weight basis.

^b Ri (time, aeration, moisture, particle size). Time (t), 1 (78 days); aeration (A), -1 (0.2) 0 (0.4), 1 (0.6 $l_{air} kg^{-1} min^{-1}$); moisture (M), -1 (40%), 0 (55%), 1 (70%); particle size (PZ), -1 (1), 0 (3), 1 (5 cm).

^c EC, electrical conductivity.

^d OM, organic matter.

^e N, Kjeldahl-N.

Table 2
Chemical characterisation^a of the organic matter on the selected points following the experimental design.

t ^b	A ^c	M ^d	PZ ^e	CEL ^f %	LIG ^g %	XY ^h %	AR ⁱ %	AC ^j %	GU ^k %	GL ^l %	THE ^m %
-1.0	-1.0	1.0	-1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	7.79
-1.0	1.0	1.0	-1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	6.52
-1.0	0.0	1.0	0.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	6.50
-1.0	1.0	1.0	1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	8.03
-1.0	-1.0	1.0	1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	5.98
-1.0	1.0	0.0	0.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	5.31
-1.0	0.0	0.0	0.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	6.01
-1.0	0.0	0.0	1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	5.19
-1.0	0.0	0.0	-1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	5.55
-1.0	-1.0	0.0	0.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	5.97
-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	6.58
-1.0	1.0	-1.0	-1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	5.57
-1.0	0.0	-1.0	0.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	7.25
-1.0	1.0	-1.0	1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	8.21
-1.0	-1.0	-1.0	1.0	27.0	24.7	12.9	2.43	3.11	2.40	3.56	8.06
-0.8	-1.0	1.0	-1.0	19.6	32.4	13.0	1.69	2.60	2.05	2.38	18.96
-0.8	1.0	1.0	-1.0	19.3	33.1	11.1	1.64	2.03	1.38	1.96	18.88
-0.8	0.0	1.0	0.0	20.2	32.3	13.5	1.54	2.36	1.62	2.45	23.17
-0.8	1.0	1.0	1.0	25.2	30.9	14.7	1.93	2.78	1.75	1.86	20.21
-0.8	-1.0	1.0	1.0	24.1	30.6	16.9	1.71	3.26	2.04	2.25	14.65
-0.8	1.0	0.0	0.0	19.7	33.5	12.7	1.94	2.54	2.60	3.22	15.52
-0.8	0.0	0.0	0.0	23.6	32.0	13.7	1.86	3.28	2.05	2.93	17.09
-0.8	0.0	0.0	1.0	30.2	28.8	12.3	2.17	3.20	2.90	3.01	17.41
-0.8	0.0	0.0	-1.0	20.9	31.8	13.3	1.98	2.51	2.12	3.08	15.04
-0.8	-1.0	0.0	0.0	18.7	33.6	14.2	1.99	3.00	3.08	3.41	13.87
-0.8	-1.0	-1.0	-1.0	22.8	31.9	14.6	1.84	2.76	2.33	2.39	21.49
-0.8	1.0	-1.0	-1.0	20.9	32.4	13.4	1.76	2.77	2.32	2.83	20.51
-0.8	0.0	-1.0	0.0	17.7	32.0	12.4	1.64	2.63	2.05	3.17	21.75
-0.8	1.0	-1.0	1.0	26.3	29.9	14.6	1.76	2.95	2.61	2.89	13.82
-0.8	-1.0	-1.0	1.0	26.5	30.0	14.4	1.86	2.70	2.47	2.92	15.43
-0.5	-1.0	1.0	-1.0	17.8	38.9	11.7	1.64	2.22	1.98	2.13	23.98
-0.5	1.0	1.0	-1.0	14.6	39.7	9.5	1.38	1.98	1.30	1.58	22.66
-0.5	0.0	1.0	0.0	17.4	37.7	11.3	1.44	2.07	1.38	2.09	23.87
-0.5	1.0	1.0	1.0	23.8	33.7	13.6	1.53	2.58	1.53	1.80	20.35
-0.5	-1.0	1.0	1.0	22.8	36.2	13.9	1.65	3.41	2.12	2.73	18.85
-0.5	1.0	0.0	0.0	17.8	39.1	12.3	2.12	2.63	2.14	2.75	15.77
-0.5	0.0	0.0	0.0	23.4	35.0	12.6	1.52	3.06	1.82	2.72	20.93
-0.5	0.0	0.0	1.0	28.4	32.7	15.2	1.96	3.60	2.44	2.72	17.31
-0.5	0.0	0.0	-1.0	19.9	36.5	12.2	1.74	2.51	1.82	2.70	18.28
-0.5	-1.0	0.0	0.0	19.2	38.0	13.3	2.42	3.44	3.42	3.20	19.91
-0.5	-1.0	-1.0	-1.0	21.6	35.9	13.5	1.46	2.72	1.96	2.23	25.50
-0.5	1.0	-1.0	-1.0	20.0	36.1	12.4	1.62	2.62	1.97	2.48	23.70
-0.5	0.0	-1.0	0.0	16.4	36.2	11.5	1.60	2.25	2.14	2.82	22.55
-0.5	1.0	-1.0	1.0	24.4	32.0	13.8	1.76	2.83	2.30	2.66	12.96
-0.5	-1.0	-1.0	1.0	23.8	33.4	13.3	1.65	2.71	2.10	2.49	13.33
0.0	-1.0	1.0	-1.0	14.3	43.9	9.2	1.55	1.95	1.85	2.70	7.79
0.0	1.0	1.0	-1.0	11.1	42.9	9.4	1.33	1.88	1.14	1.61	6.52
0.0	0.0	1.0	0.0	11.8	42.6	9.8	1.24	1.95	0.90	1.37	6.50
0.0	1.0	1.0	1.0	21.0	37.3	11.5	1.17	2.18	1.10	1.68	8.03
0.0	-1.0	1.0	1.0	20.2	41.2	13.8	1.53	3.07	2.29	2.69	5.98
0.0	1.0	0.0	0.0	14.1	42.3	11.5	2.57	2.80	2.21	2.81	5.31
0.0	0.0	0.0	0.0	17.1	38.1	10.4	1.47	2.15	1.74	2.12	6.01
0.0	0.0	0.0	1.0	24.8	36.7	12.9	1.54	2.40	1.51	2.14	5.19
0.0	0.0	0.0	-1.0	17.8	39.8	10.1	1.71	2.52	1.22	1.94	5.55
0.0	-1.0	0.0	0.0	20.1	40.8	11.5	2.05	3.32	3.11	5.12	5.97
0.0	-1.0	-1.0	-1.0	19.3	40.1	11.5	1.65	2.65	1.23	1.91	6.58
0.0	1.0	-1.0	-1.0	18.1	39.7	10.5	1.34	2.33	1.27	1.77	5.57
0.0	0.0	-1.0	0.0	13.9	40.0	12.7	1.53	2.21	1.43	2.11	7.25
0.0	1.0	-1.0	1.0	20.7	36.2	12.1	1.77	2.59	1.68	2.20	8.21
0.0	-1.0	-1.0	1.0	18.4	37.6	11.2	1.52	2.73	1.94	1.64	8.06
1.0	-1.0	1.0	-1.0	13.3	45.9	8.2	1.55	1.46	1.85	2.70	18.96
1.0	1.0	1.0	-1.0	10.1	44.9	7.0	1.69	1.54	1.56	2.68	18.88
1.0	0.0	1.0	0.0	13.1	43.5	8.7	1.60	1.85	1.85	2.50	23.17
1.0	1.0	1.0	1.0	19.4	39.3	12.1	1.45	2.49	2.14	2.60	20.21
1.0	-1.0	1.0	1.0	20.2	39.2	12.8	1.53	2.71	2.29	2.69	14.65
1.0	1.0	0.0	0.0	14.1	40.3	9.5	1.57	1.80	2.42	2.81	15.52
1.0	0.0	0.0	0.0	15.7	41.6	10.1	1.43	1.98	2.08	2.57	17.09
1.0	0.0	0.0	1.0	25.3	36.5	12.0	1.54	2.58	2.31	2.90	17.41
1.0	0.0	0.0	-1.0	15.9	41.5	10.4	1.77	1.88	1.99	3.11	15.04
1.0	-1.0	0.0	0.0	18.1	40.8	11.5	1.85	2.32	2.81	3.12	13.87
1.0	-1.0	-1.0	-1.0	12.7	38.1	8.2	1.42	1.81	1.65	2.19	21.49
1.0	1.0	-1.0	-1.0	16.5	40.4	10.3	1.52	2.09	2.23	2.83	20.51

(continued on next page)

Table 2 (continued)

t^b	A^c	M^d	PZ ^e	CEL ^f %	LIG ^g %	XY ^h %	AR ⁱ %	AC ^j %	GU ^k %	GL ^l %	THE ^m %
1.0	0.0	−1.0	0.0	17.3	39.2	11.5	1.54	2.18	2.08	2.97	21.75
1.0	1.0	−1.0	1.0	30.0	32.3	15.5	1.44	3.15	2.57	2.57	13.82
1.0	−1.0	−1.0	1.0	25.3	35.4	15.2	1.75	2.91	2.95	3.41	15.43

^a Each value is the average of three samples, dry weight basis. Percentages with respect to organic matter content.

^b t (time, −1 (1 days), 1 (78 days)).

^c A (aeration, −1 (0.2 l_{air} kg^{−1} min^{−1}), 0 (0.4 l_{air} kg^{−1} min^{−1}), 1 (0.6 l_{air} kg^{−1} min^{−1})).

^d M (moisture, −1 (40%), 0 (55%), 1 (70%)).

^e P (particle size, −1 (1 cm), 0 (3 cm), 1 (5 cm)).

^f CEL, cellulose.

^g LIG, lignine.

^h XY, xylan.

ⁱ AR, arabinan.

^j AC, acetyl groups.

^k GU, glucuronic acids.

^l GL, galacturonic acids.

^m THE, total humic extract.

where X is the absolute value of the independent variable concerned, \bar{X} is the average value of the variable and X_{\max} and X_{\min} are its maximum and minimum values, respectively.

The central combination for the experimental design (0, 0, 0, 0) was as follows: $M = 55\%$, $A = 0.4$ l_{air} kg^{−1} min^{−1}, $PZ = 3$ cm and $t = 39$ days. The results were subjected to multiple linear regressions as implemented in SAS system package.

Experimental data were fitted to the following second-order polynomial equation:

$$Z = a_0 + \sum_{i=1}^4 b_i X_{ni} + \sum_{i=1}^4 c_i X_{ni}^2 + \sum_{i=1, j=1}^4 d_{ij} X_{ni} X_{nj} \quad (i < j) \quad (2)$$

where Z is the response or dependent variable [time (t), moisture (M), aeration (A) and particle size (PZ)]; X_{ni} is the normalized value of the independent variable concerned; and a_0 , b_i , c_i and d_{ij} are unknown characteristic constants estimated from the experimental data.

The independent variables used in the equations relating to both types of variable were those having a statistically significant coefficient (viz. those not exceeding a significance level of 0.05 in Student's t -test and having a 95% confidence interval excluding zero).

2.3. Analytical methods

Samples were collected at four randomised points. Subsamples were dried (60 °C) and ground (0–25 mm). The initial mixtures and final composts were analyzed for the following parameters: pH/electrical conductivity (EC) (1:5 w/v), total organic matter (OM) by loss on ignition (550 °C for 5 h) (Allison et al., 1965) and Kjeldahl-N (AOAC, 1984).

Table 3

Equations yielded for each dependent variable.

Eq. No.	Equation	r^2	df	F
(3)	CEL = 16.07 − 4.462t − 1.393M + 3.218P + 5.176t ² − 2.016M ² + 3.551P ² − 1.166tM + 2.0177tP	0.86	8.81	61.90
(4)	LIG = 41.556 + 7.225t + 1.458M − 1.816P − 8.429t ² + 0.912A ² − 1.61P ² + 1.432tM − 1.247tP − 0.3937AP	0.97	9.80	359.9
(5)	XY = 11.974 − 1.396t − 0.288A − 0.611M + 1.342P − 0.521tM + 0.995tP − 0.323AM	0.75	7.82	22.50
(6)	AR = 1.5585 − 0.337t + 0.467t ² + 0.141A ² − 0.282M ² − 0.0798AM	0.72	4.85	37.62
(7)	AC = 2.442 − 0.427t − 0.099A − 0.131M + 0.293P + 0.2019t ² + 0.15A ² − 0.198M ² − 0.092tM + 0.204tP − 0.0799AP	0.75	10.79	21.13
(8)	GU = 1.873 − 0.161t − 0.156A − 0.116M + 0.183P + 0.601t ² + 0.41A ² − 0.446M ² − 0.178P ² + 0.134tP − 0.111AM	0.71	10.79	17.22
(9)	GA = 2.484 − 0.305t − 0.1095A + 0.962t ² − 0.317M ² − 0.208P ²	0.74	5.84	20.91
(10)	EHT = 17.038 + 6.71t − 1.374P − 4.571t ² + 3.01M ² − 1.74tP + 0.866MP	0.91	7.37	63.40

t , A , M , P denotes the normalized value of the operation time, aeration, moisture and particle size, respectively.

The differences between the experimental values and those estimated by using the previous equations never exceeded 10–15% of the former.

Aliquots from the homogenised compost reactor were subjected to moisture determination (ISO 638:1978) and to quantitative acid hydrolysis with 72% sulphuric acid following standard methods (Browning, 1967). The solid residue after hydrolysis was considered as the acid insoluble residue. The solid residue after hydrolysis was considered as Klason lignin. Hydrolyzates were analyzed for monosaccharides (glucose coming from cellulose, and xylose and arabinose coming from hemicelluloses) and acetic acid (coming from acetyl groups bound to hemicelluloses) by HPLC using an Agilent 1200 series chromatograph (Agilent, CA, USA) with a refractive index detector (temperature, 40 °C). Other analysis conditions were: column, Aminex HPX-87H (Biorad, CA, USA); mobile phase, 0.003 mol/L H₂SO₄; flow rate, 0.6 mL/min. Uronic acids were determined spectrophotometrically (Blumenkrantz and Asboe-Hansen, 1973) using galacturonic acid as a standard for quantification.

Total humic-like substances (fulvic fraction and humic acids) were extracted as described by Ciavatta et al. (1990) and the total extractable carbon (TEC) determined by wet dichromate oxidation. The humic carbon extracted by 0.1 M NaOH solution was measured after oxidation by KMnO₄ (Bernal et al., 1996).

3. Results and discussion

The chemical compositions of these trimmings are shown in Table 2 for time eq. −1. This table also shows the normalized values of independent variables and properties of the products obtained in the composting experiment, using the proposed experimental designs. Each value in the experimental results is from an average of three samples. The deviations for these parameters from their respective means were all less than 5–10%.

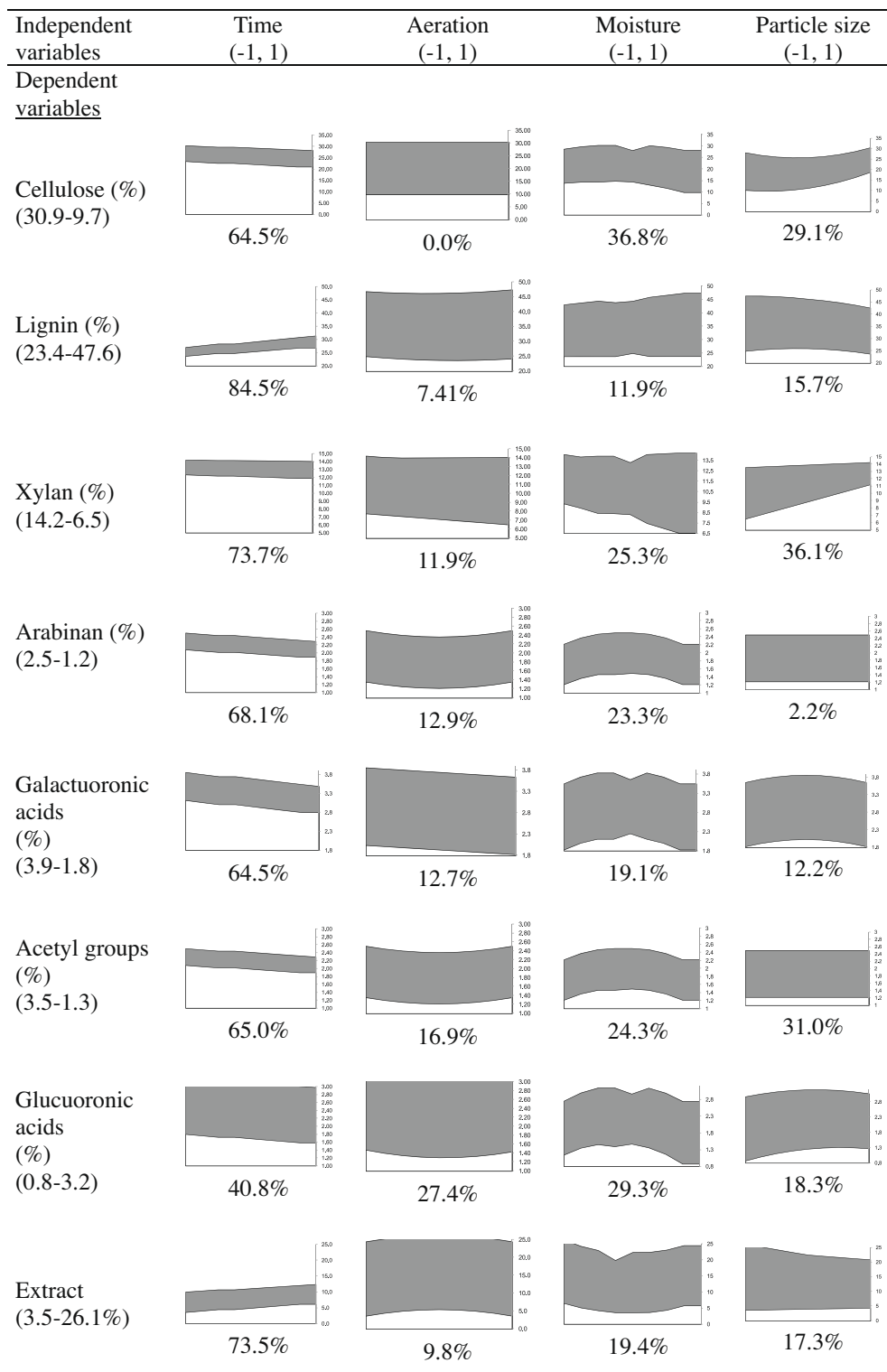


Fig. 1. Variation of dependent variables as a function of normalized independent variables.

By substituting the values of the independent variables for each dependent variable in Table 2 and applying a multiple linear regression analysis for each one of the dependent variables of that table as a function of the independent variables, the polynomials mathematical models are obtained (Table 3). These equations can be used to estimate the variation of dependent variables with changes in the independent variables over the ranges considered, on the constancy of the other two variables. According to the

proposed methodology, only the terms with statistically significant coefficients are shown.

Identifying the independent variables with the strongest and weakest influence on the dependent variables in equations is not so easy since the former contains quadratic terms and the others involve interactions between two independent variables.

Fig. 1 shows a plot of each dependent variable against each independent one, constructed by changing all the independent

variables between the normalized values from -1 to $+1$. At a given value of an independent variable, the magnitude of the difference between the maximum and minimum values of the dependent variable is related to the influence of the independent variables other than that plotted on the variation of the dependent variable concerned. Following the Díaz et al. (2004) method for analyzing the relative influence of studied parameters, Fig. 1 also shows (in brackets) the values allowing one to weigh the relative influences, as percentages, of each independent variable on the variation of each dependent variable.

According to the constant values of the models (Table 3) and Fig. 1, the fact which makes time the most influential variable on the characteristics of the organic matter fractions evolution can be deduced. In this way, the constant values showed that time displayed a high negative influence on the organic matter fractions with the exception of lignin. According to previous studies, data shows very low lignin degradation and a subsequent concentration with respect to organic matter content (Tuomela et al., 2000). As expected, the organic matter fractions degradation was stronger in the first stages of the composting process. Nevertheless, a signif-

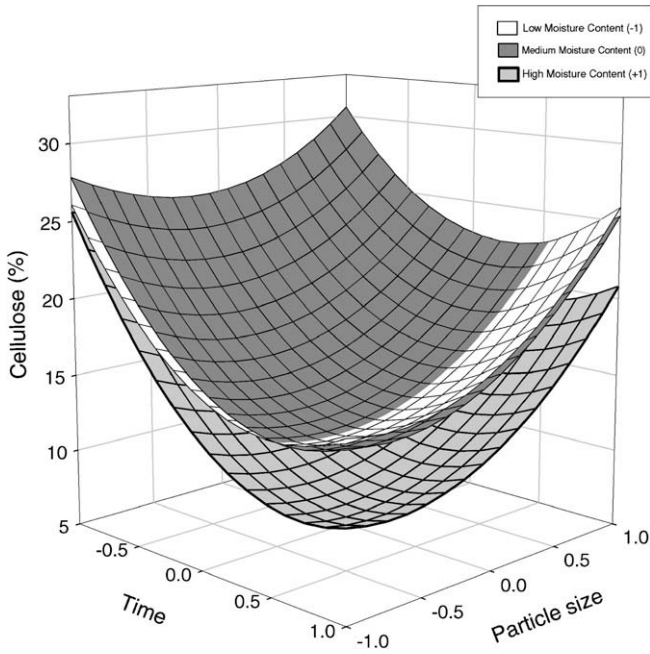


Fig. 2. Cellulose variation as a function of time and particle size at three moisture levels.

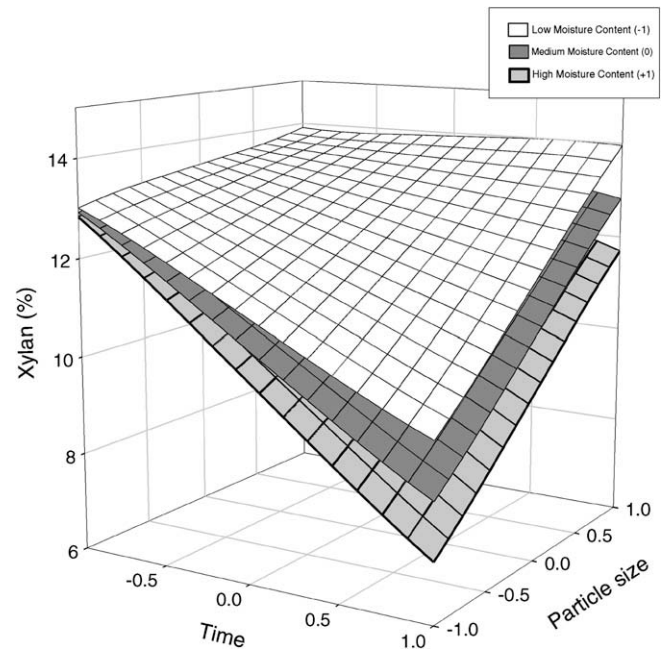


Fig. 4. Xylan variation as a function of time and particle size at three moisture levels.

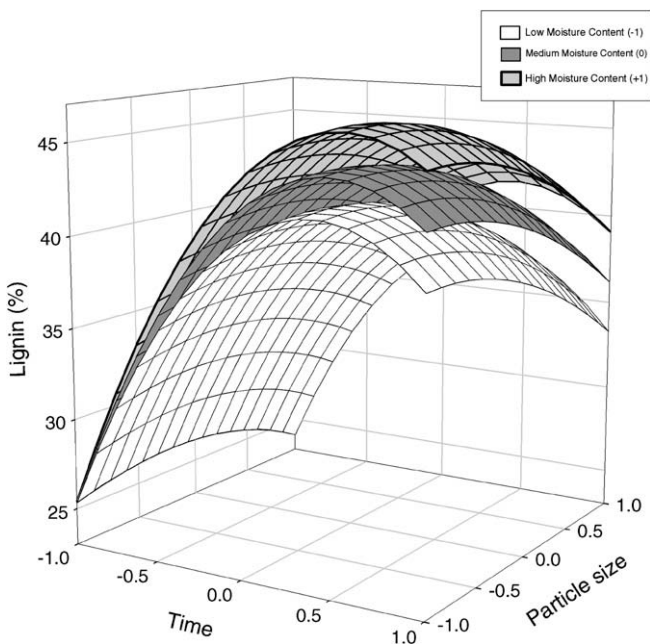


Fig. 3. Lignin variation as a function of time and particle size at three moisture levels.

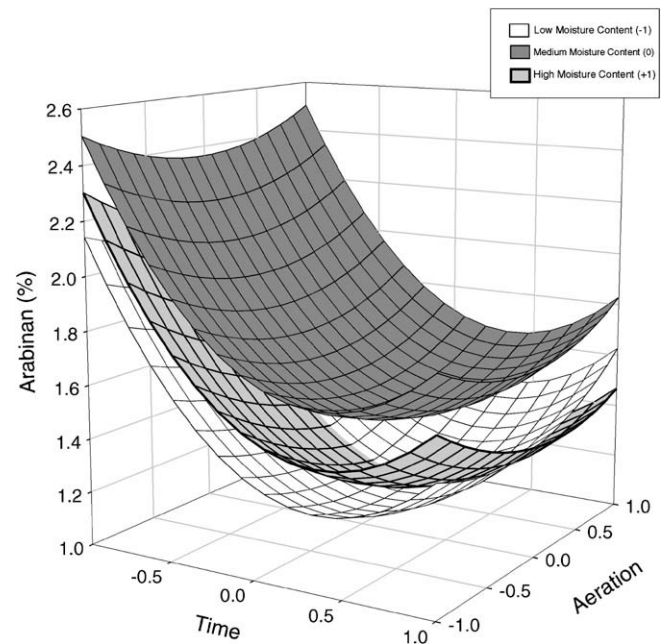


Fig. 5. Arabinan variation as a function of time and aeration at three moisture levels.

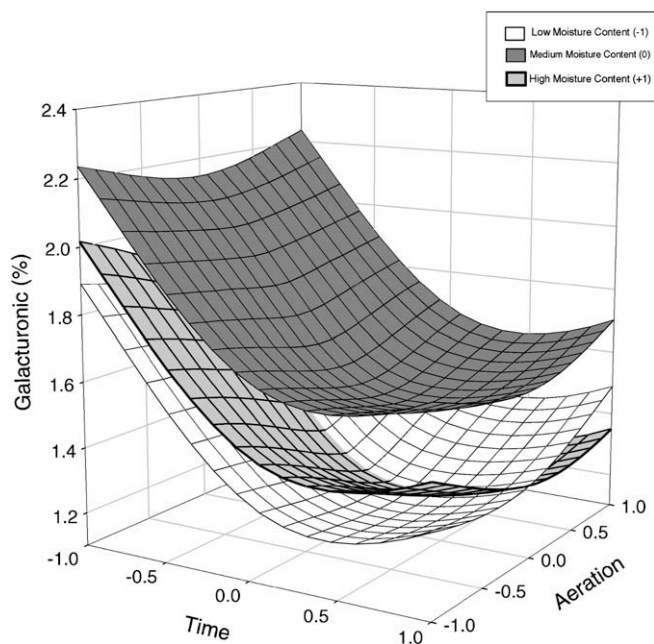


Fig. 6. Galacturonic variation as a function of time and aeration at three moisture levels.

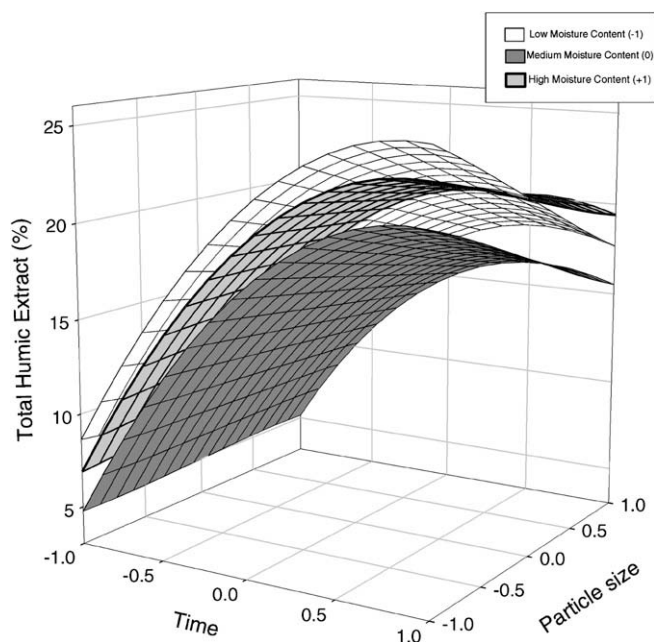


Fig. 7. Total humic extract variation as a function of time and particle size at three moisture levels.

icant influence of all operational variables for every dependent variable that characterize the organic matter evolution is observed. In that form, cellulose, arabinan, glucuronic acids and galacturonic acids are more highly influenced by moisture content than by particle size and aeration. However, lignin, xylan and acetyl groups are mainly influenced by particle size. Aeration (in the studied range) shows low relative influence on the degradation of studied organic matter fractions with the exception of the glucuronic acids.

The different models were analyzed in order to determine the range of the operational variables giving the optimum values of all dependent variables. Moreover, the response surface for all

dependent variables were plotted at three levels of the moisture content (Figs. 2–7) in order to determine the range of the operational variables giving the optimum values of those dependent variables.

A high negative influence (high degradation) of particle size and a positive influence of moisture content is found during composting. The cellulose content decreased during composting with variable intensity. A small decrease for higher particle size (from 30.1% to 25.2%) and large for lower particle size (from 25.4% to 9%). The low (40%) and medium (55%) moisture content shows similar evolution and lower cellulose degradation has been found. Then, the lowest cellulose content (9%) (regarding the initial organic matter) is obtained at low values of the particle size (1 cm) and high moisture content (70%) and time (78 days). The cellulose degradation showed stabilization after 40 days of composting. More than 50% of the initial mass of cellulose was lost during composting in the best conditions, as observed by Harada et al. (1981) and Francou et al. (2008).

As can be seen from Fig. 3, the lignin content evolution has been found to be similarly influenced by particle size and moisture content. Lignin is a highly branched, irregular three-dimensional organic polymer, which provides plant strength and resistance to microbial degradation (Tuomela et al., 2000). Its degradation behaviour was quite different from that of cellulose or hemicellulose. The lignin resistance to biodegradation explained its proportional increase in compost (Francou et al., 2008). Lignin was mainly degraded during the initial stages and no degradation has been observed during the final stages of composting (Yu et al., 2007). Lower values in lignin content (higher degradation) under low moisture content (40%) and higher particle size (5 cm) have been found.

A decrease in xylan content, as cellulose and the rest of the hemicelluloses, during the composting time is found. Moreover, in Fig. 4, a high negative influence (high degradation) of particle size and moisture content on xylan concentration is observed. In addendum, a low influence of aeration is noted. Similar evolution on xylan and cellulose degradation behaviour has been found. This fact has been previously described by Glasser et al. (1995).

This is explained by microorganisms making rapid use of the carbohydrate oligomers released during the degradation of cellulose as a source of energy Lyon et al. (2002). The xylan values after composting are lower at low values of particle size (1 cm) and high moisture content (70%). Zeng et al. (2006) found a high xylanase activity at moderately high temperatures (48–68 °C), so high activity of these enzymes during the thermophilic stage of composting could be deduced. However, low differences (<10%) in xylan content at medium (55%) or low (40%) moisture content have been found.

In Figs. 5 and 6 low significance on the arabinan and galacturonic acid contents for aeration (and no significant differences for particle size) have been found. The similar influences and evolutions among arabinan, galacturonic acid and cellulose degradation could be justified by the strong relationship between chemical changes in the sequential carbohydrate degradation demonstrated by Highley (1973), Sweet and Winandy (1999) and Veeken et al. (2001). In that form higher degradation could be found under medium (0.2) to low aeration rate ($0.4 I_{air} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) and low moisture content (40%).

Lower acetyl groups (graphic not shown) could be obtained by using lower particle size and high moisture content (Eq. (9)). Previous enzyme assay (Tsujiyama et al., 1988), demonstrated that the degradation of acetyl groups were correlated with the cellulose and xylan degradation. In that form, as expected, cellulose, xylan and acetyl groups were observed to decrease almost synchronously.

Previous research has indicated a wide range in the relative amounts of xylan bound glucuronic acid found in hemicelluloses (Trickett and Neytzell-de Wilde, 1982). However, no similar degradation behaviour has been found. In glucuronic acid curves (Eq. (8)), a similar evolution between low (40%) and medium (55%) moisture content could be obtained at low values of aeration. Under high aeration levels, low values of glucuronic acids could be obtained under high moisture content.

The humification process is the sum of the degradation of lignin to aromatic units. Humification mainly consists of the polymerization and rearrangement of sub/units with molecular weights, mediated by microbial populations growing in the composting waste (Iwegbue et al., 2006). Moreover, the content of humic substances is largely considered as an index of stabilization and maturation of compost (Adani et al., 1995). In this way, a gradual increase in the amount of humic extracts in all of the reactors has been obtained. As can be seen from Fig. 7, the lignin content evolution was more sensitive to time and moisture changes than in the others operational variables. Inbar et al. (1990) reported that the humic substances increased rapidly during the first 60 days, and from 60 to 140 days, a very gradual change was noted. Negative influences (lower humic substances content) of moisture and particle size have been found. The humic substances recorded were in a higher amount to the tune of 24.7%. The presence of all the required essential conditions (temperature, aeration, moisture and C/N) might have hastened the humification process in the reactor. In this regard, the presence of medium to low moisture seems to increase the amount of humic substances found. Preethu et al. (2007) opined that a direct relation exists between the microbial decomposition of organic matter (mainly by lignin decomposition) and formation of humic acids. According to Preethu et al. (2007), in these experiments, higher humic substances (Fig. 7) could be found under medium to low moisture content and high particle size and this is in similar conditions that in which lower lignin content has been found (Fig. 3). Humic substances in compost may be formed by several mechanisms (Stevenson, 1994). Most workers favor a mechanism based on condensation of polyphenolic (derived from lignin degradation) and quinones. Based on this mechanism, the relation between better lignin degradation conditions and humic acid formation may be a possible explanation of the data found.

4. Conclusions

All results were concordant, with an increase of humic substances and lignin and a decrease of the rest of the cellulose and hemicellulose compounds.

The organic matter evolution was clearly influenced by the studied composting parameters. However, a low effect of aeration (among the studied rate) have been observed.

During composting, lower cellulose, xylan, acetyl groups and glucuronic acids contents (higher degradation) have been found under low particle size (1 cm) and higher moisture content (70%).

Very similar evolution between arabinan and galacturonic contents has been originated. However lower lignin and higher humic substances under medium (3 cm) to low particle size and low moisture content (40%) have been found and could be due to the mechanism based on condensation of polyphenolic of humic acids.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the CICYT (Science, Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government)-FEDER, project No. CTM2007-62117/TECNO. R. Yañez

would like to thank the Ministerio de Educación y Ciencia for the financial support provided through the Juan de la Cierva contract.

References

- Adani, F., Generini, P.L., Tambone, F., 1995. A new index of organic matter stability. *Compost Science and Utilization* 3 (2), 25–37.
- Ademark, P., Varga, A., Medve, J., Harjunpää, V., Torbjörn, D., Tjerneld, F., Ståbrand, H., 1998. Softwood hemicellulose-degrading enzymes from *Aspergillus niger*: purification and properties of a β -mannanase. *Journal of Biotechnology* 63 (3), 199–210.
- Akhazarova, S., Kafarov, V., 1982. *Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering*. Mir Publisher, Moscow, p. 450.
- Allison, L.E., 1965. Organic carbon. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, J.L., Ensminger, L.E., Clark, F.E., Dinauer, R.C. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. SSSA, Madison, WI, pp. 367–378.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 1984. *Official Methods of Analysis*, 14th ed. Washington, DC, p. 1060.
- Bernal, M.P., Navarro, A.F., Roig, A., Cegarra, J., García, D., 1996. Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biology and Fertility of Soil* 22, 141–148.
- Blumenkrantz, N., Asboe-Hansen, G., 1973. New method for quantitative determination of uronic acids. *Analytical Biochemistry* 54, 489–492.
- Browning, B.L., 1967. *Methods of Wood Chemistry*. John Wiley, New York.
- Bueno, P., Tapias, R., López, F., Díaz, M.J., 2008. Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting. *Bioresource Technology* 99 (11), 5069–5077.
- Ciavatta, M., Govi, L., Antisari, V., Sequi, P., 1990. Characterization of humified compounds by extraction, fractionation on solid polyvinylpyrrolidone. *Journal of Chromatography A* 509, 141–146.
- Díaz, M.J., Alfaro, A., García, M.M., Eugenio, M.E., Ariza, J., López, F., 2004. Ethanol pulping from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp. *palmensis*): a new promising source for cellulose pulp. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (8), 1875–1881.
- Eiland, F., Leth, M., Klamer, M., Lind, M., Jensen, H.E.K., Iversen, J.J.L., 2001. C and N turnover and lignocellulose degradation during composting of *Miscanthus* straw and liquid pig manure. *Compost Science and Utilization* 9 (3), 186–196.
- Franco, C., Linères, M., Derenne, S., Villio-Poitrenaud, M.L., Houot, S., 2008. Influence of green waste, biowaste and paper-cardboard initial ratios on organic matter transformations during composting. *Bioresource Technology* 99, 8926–8934.
- Glasser, W.G., Ravindran, G., Jain, R.K., Gamini, S., Todd, J., 1995. Comparative enzyme biodegradability of xylan, cellulose, and starch derivatives. *Biotechnology Progress* 11 (5), 552–557.
- Goyal, S., Dhull, S.K., Kapoor, K.K., 2005. Chemical and biological changes during composting of different organic wastes and assessment of compost maturity. *Bioresource Technology* 96, 1584–1591.
- Hankin, L.H., Poicelot, R.P., Anagnostakis, S.L., 1976. Microorganisms from composting levels: ability to produce extracellular enzymes. *Microbial Ecology* 2, 296–308.
- Harada, Y., Inoko, A., Tadaki, M., Izawa, T., 1981. Maturing process of city refuse compost during piling. *Soil Science and Plant Nutrition* 27 (3), 357–364.
- Haug, R.T., 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Highley, T.L., 1973. Influence of carbon source on cellulase activity of white rot and brown rot fungi. *Wood Fibre Science* 5, 50–58.
- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y., 1990. Humic substance formed during composting of organic matter. *Soil Science Society of America Journal* 56, 1316–1323.
- International Organization for Standardization - ISO 638:1978 - Determination of dry matter content.
- Iwegbue, C.M.A., Egun, A.C., Emuh, F.N., Isirimah, N.O., 2006. Compost maturity evaluation and its significance to agriculture. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 9 (15), 2933–2944.
- Kim, T.I., Jeong, K.H., Ham, J.S., Yang, C.B., Chung, I.B., Kim, M.K., Kim, K.N., 2004. Isolation and characterization of cellulase secreting bacterium from cattle manure: application to composting. *Compost Science and Utilization* 12 (3), 242–248.
- Kuhad, R.C., Singh, A., Eriksson, K.E.L., 1997. Microorganisms and enzymes involved in the degradation of plant fiber cell walls. In: Eriksson, K.E.L. (Ed.), *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 46–125.
- Kulcu, R., Yaldiz, O., 2004. Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricultural wastes. *Bioresource Technology* 93 (1), 49–57.
- Lyon, P.F., Beffa, T., Fischer, J.L., Aragno, M., 2002. Xylanase activity and thermostratification during the thermogenic phase of industrial composting in aerated trenches. *Waste Management and Research* 18 (2), 174–183.
- Madejon, E., Díaz, M.J., Lopez, R., Cabrera, F., 2002. New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials. *Bioresource Technology* 85 (1), 73–78.
- Majjala, P., 2000. *Heterobasidion annosum* and wood decay: enzymology of cellulose, hemicellulose, and lignin degradation. PhD Thesis. Department of Biosciences, University of Helsinki, Helsinki.
- Mondini, C., Farnasier, F., Sinicco, T., 2004. Enzymatic activity as a parameter for the characterization of the composting process. *Soil Biology and Biochemistry* 36, 1587–1594.

- Nakasaka, K., Kato, J., Akiyama, T., Kubota, H., 1987. A new composting model and assessment of optimum operating for effective drying of composting material. *Journal of Fermentation Technology* 65 (4), 441–447.
- Preethu, D.C., Bhanu Prakash, B.N.U.H., Srinivasamurthy, C.A., Vasanthi, B.G., 2007. Maturity indices as an index to evaluate the quality of compost of coffee waste blended with other organic wastes. In: *Proceedings of the International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Chennai, India*, pp. 270–275.
- Requena, N., Azcón, R., Baca, M.T., 1996. Chemical changes in humic substances from compost due to incubation with ligno-cellulolytic microorganisms and effects on lettuce growth. *Applied Microbiology Biotechnology* 45, 857–863.
- Solé-Mauri, F., Illa, J., Magrí, A., Prenafeta-Boldú, F.X., Flotats, X., 2007. An integrated biochemical and physical model for the composting process. *Bioresource Technology* 98, 3278–3293.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry*. John Wiley & Sons, London, p. 512.
- Sweet, M., Winandy, J.E., 1999. Influence of degree of polymerisation of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine. *Holzforschung* 53 (3), 311–317.
- Tang, J.C., Kanamori, T., Inoue, Y., Yasuta, T., Yoshida, S., Katayama, A., 2004. Changes in the microbial community structure during thermophilic composting of manure as detected by the quinone profile method. *Process Biochem.* 39, 1999–2006.
- Trickett, R., Neytzel-de Wilde, F., 1982. Dilute acid hydrolysis of bagasse hemicellulose. *Chems* 3, 11–15.
- Tseng, D.Y., Chalmers, J.J., Tuovinen, O.H., 1996. ATP measurement in compost. *Compost Science and Utilization* 4, 6–17.
- Tsujiyama, S., Nakano, N., Nishimura, K., 1988. Production of acetyl esterase during wood biodegradation by *Coriolus versicolor*. *Mycoscience* 39, 57–61.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itävaara, M., 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology* 72 (2), 169–183.
- Vargas-García, M.C., Suárez-Estrella, F., López, M.J., Moreno, J., 2007a. In vitro studies on lignocellulose degradation by microbial strains isolated from composting processes. *International Biodeterioration and Biodegradation* 59 (4), 322–328.
- Vargas-García, M.C., Suárez-Estrella, F., López, M.J., Moreno, J., 2007b. Effect of inoculation in composting processes: modifications in lignocellulosic fraction. *Waste Management* 27 (9), 1099–1107.
- Veeken, A.H.M., Adani, F., Nierop, K.G.J., De Jager, P.A., Hamelers, H.V.M., 2001. Degradation of biomacromolecules during high-rate composting of wheat straw-amended feces. *Journal of Environmental Quality* 30 (5), 1675–1684.
- Vikman, M., Karjomaa, S., Kapanen, A., Wallenius, K., Itävaara, M., 2002. The influence of lignin content and temperature on the biodegradation of lignocellulose in composting conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology* 59 (4–5), 591–598.
- Yamada, Y., Kawase, Y., 2006. Aerobic composting of waste activated sludge: kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption. *Waste Management* 26, 49–61.
- Yu, H., Zeng, G., Huang, H., Xi, X., Wang, R., Huang, D., Huang, G., Li, J., 2007. Microbial community succession and lignocellulose degradation during agricultural waste composting. *Biodegradation* 18 (6), 793–802.
- Zavala, M., Funamizu, N., 2005. Effect of moisture content on the composting process in a biotoilet system. *Compost Science Utilization* 13 (3), 208–216.
- Zeng, G.M., Shi, J.G., Yuana, X.Z., Liua, J., Zhanga, Z.B., Huang, G.H., Li, J.B., Xi, B.D., Liu, H.L., 2006. Effects of Tween 80 and rhamnolipid on the extracellular enzymes of *Penicillium simplicissimum* isolated from compost. *Enzyme and Microbial Technology* 39 (7), 1451–1456.

13. ENERGIA

13.1 Publicación III: Caracterización Energética de las Leucaenas

Feria, M.J., Rivera, A., Ruiz, F., Grandal, E., García, J.C., Pérez, A. y López, F. (2011) Energetic Characterization of Lignocellulosic Biomass from South-West Spanish. *International Journal of Green Energy*, 8: 1-12.

En este estudio, se han caracterizado, en su valor energético, diferentes tipos de biomasa lignocelulósica, entre las que se encuentran las variedades de Leucaena seleccionadas, a lo largo de un periodo de estudio de dos años.

El objetivo implica la clasificación de los diferentes tipos de biomasa lignocelulósica estudiados en función de su capacidad como combustible para la generación de energía eléctrica. Las agrupaciones estadísticas se clasifican en función del contenido de humedad y de los valores caloríficos (sobre base seca). Para los grupos más grandes (con una dispersión significativa de los valores caloríficos), los valores medios se estimaron en subgrupos o "grupos característicos."

Los diferentes grupos de materiales pueden ser clasificados bajo un esquema de seis grupos temáticos, aunque cabe señalar que los valores caloríficos medios para los seis grupos diferentes (materias primas) mostraron importantes similitudes.

Se observó que los materiales de madera blanda y afines (variedad de Leucaena) tienen valores cercanos a los 20,0 MJ kg⁻¹. Los valores correspondientes a madera dura (Ej. Eucalyptus globulus), poseen valores cercanos 18,0 MJ kg⁻¹. Otras plantas de hoja caduca (y sus residuos) dan valores más bajos.

ENERGETIC CHARACTERIZATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS FROM SOUTHWEST SPAIN

**Manuel J. Feria¹, Amanda Rivera¹, Federico Ruiz²,
Esther Grandal², Juan Carlos García Domínguez¹,
Antonio Pérez¹, and Francisco López¹**

¹Chemical Engineering Department, Faculty of Experimental Sciences, Campus del Carmen, University of Huelva, Avda. 3 de Marzo s/n, 21071 Huelva, Spain

²Empresa Nacional de Celulosas (ENCE S.A.), San Juan del Puerto Factory, San Juan del Puerto, Huelva, Spain

Different lignocellulosic biomass sources were characterized energetically along a study period of two years in Huelva (southwestern region in Spain) for energy production. Then, the different kinds of lignocellulosic biomass obtained from these sources were evaluated and classified according to use, such as fuel for electric power generation in the area. The groupings of the average moisture content values and average gross heating values (over dry basis) of the samples analyzed were made based on the type of material, and for larger groups (with a significant dispersion of the gross heating values), the average values were estimated in subgroups or “characteristic groups.” A six-cluster scheme allowed us to classify the different groups of materials. The average gross heating values of the six different clusters (raw materials) showed significant similarities. It was observed that softwood and related materials typically have values in the region of 20.0 MJ/kg, and hardwood, such as that from Eucalyptus globulus, yields about 18.0 MJ/kg, whereas other deciduous plants (and their residues) give lower values.

Keywords: Gross Heating Value; Energy crops; Electric Generation; Lignocellulosic Biomass; Cluster Analysis

INTRODUCTION

Lignocellulosic biomass is a promising renewable energy source. The total available biomass in the world is 220 billion tonne (dry tonne) per year or 4500 EJ (1 EJ = 10¹⁸ J). This is the largest and most sustainable energy resource in the world. By increasing the amount of energy produced from biomass, fossil fuel consumption can be reduced (Satyanarayan et al. 2010). Lignocellulosic biomass can be used in solid form or gasified for heating or electricity generation, or can be converted into liquid or gaseous fuels made from plant matter and residues, such as agricultural crops, municipal wastes, and agricultural and forestry by products (Balat 2008). The use of lignocellulosic biomass to produce heat and power is environmentally beneficial because biomass is a renewable resource

Address correspondence to Juan Carlos García Domínguez, Chemical Engineering Department, Faculty of Experimental Sciences, Campus del Carmen, University of Huelva, Avda. 3 de Marzo s/n, 21071 Huelva, Spain. E-mail: juan.garcia@diq.uhu.es

and the combustion of biomass does not contribute to additional greenhouse gases in the atmosphere (Abu-Ashour, Abu Qdais, and Al-Widya 2010). In addition, the dependence of many countries on imported fossil fuels can be reduced. Lignocellulosic materials can also be used to produce ethanol. The celluloses present in the biomass can be hydrolyzed by acids or enzymes into glucose sugar, which is then fermented into ethanol. The sugars from the hemicelluloses can be also fermented into ethanol (Demirbaş 2004).

Many countries around the world have developed a growing interest in the use of biomass as a renewable energy source, and therefore, various technological developments in this field are ongoing. Although major technological developments have already been achieved, most bioenergy technologies are not yet commercially feasible without political support. In order to achieve wider application of modern bioenergy technologies, individual countries have set varying targets and implemented promotional policies. As a result of the increased support for bioenergy technologies, major progress has been made (IEA 2004).

At European and national level (Spain), there is a huge energy dependency on fossil fuels. This has led to the development, in recent years, of a whole series of policies to promote and encourage the use of renewable energy. EU heads of state and government have set a series of demanding climate and energy targets to be met by 2020. These are: a reduction in EU greenhouse gas emissions of at least 20% below the 1990 levels, 20% of total EU energy consumption from renewable resources, and 20% reduction in primary energy use compared with projected levels, which is to be achieved by improving energy efficiency. Collectively, they are known as the 20-20-20 targets (European Commission 2010). In addition, Spain, according to the regulations – Real Decreto 661/2007 – has established the right to receive a special pay for energy produced at the facilities included in the special regime, i.e., with a power below 50 MW, and also those that having a greater than 50 MW power, if cogeneration, renewable energy, or waste are used (Real Decreto 2007). On the horizon of 2013, different percentages of supplies through the use of these energies were marked as targets. These percentages became 17% in the Andalusian Energy Plan (Junta de Andalucía 2007). In the field of renewable energies, the highest percentage of generation is achieved through the use of lignocellulosic biomass energy.

Combustion is the main applied technology to produce heat and power from lignocellulosic biomass and is generally economically feasible. The use of lignocellulosic biomass as fuel has many environmental and economic advantages. First, it is a cheap, clean, and renewable source of energy (Repić et al. 2008). The reduction in greenhouse gas emissions per tonne of biomass input is far higher for power generation than for the production of transportation fuels (Searcy and Flynn 2008). In addition, there are the social benefits, since the activities related to biomass production create jobs and help in consolidation of the rural population, which is being lost in Spain, and the consequences that such benefits.

According to the compounds (and their complex structures) present in the lignocellulosic biomass, there is significant variability in the amount of chemical energy stored in the biomass. Cellulose, hemicellulose, lignin, and extractive compounds are the major constituents of biomass and are present in different ratios and structures in different plant species. In a way, the gross heating value of lignocellulosic biomass is an indication of the energy that is chemically limited and which is converted into heat energy during the combustion process. The gross heating value is the most important property of a fuel which determines the energy value of it (Erol et al. 2010).

The abovementioned reasons supporting the use of renewable lignocellulosic biomass or different residual biomass sources have favored the use of alternative agricultural and forest residues and the development of so-called SRC (short-rotation crops conventionally) and SRWC (when the SRC are woody) for the production of energy by direct combustion of biomass collected. The examples found in the literature are numerous – in countries such as the United Kingdom (Bauen et al. 2010), Canada (Satyanarayan et al. 2010), Brazil (Duarte et al. 2010), India (Chauhan 2010), China (Caijin et al. 2008; Tianwei, Fei, and Xu 2010), etc. In these examples, various aspects were studied: aspects about the culture of energetic or industrial crops, selection of lignocellulosic biomass of different origins such as agricultural residues, wild grass, and forest residues; various aspects about the chemical and thermochemical characterization of lignocellulosic biomass; and the use of regional biomass for supplying electrical power to remote communities.

In this work, different commercial sources of lignocellulosic biomass were characterized (gross heating value) for a study period of two years in Huelva (a region in southwest Spain), for power production by the ENCE group. Then, the different types of lignocellulosic biomass obtained from these sources were evaluated and classified according to use, such as fuel for the generation of electrical energy in the region. The electrical energy produced by the ENCE group currently amounts to 230 MW, and will be 440 MW by 2015 (Grupo ENCE S.A. 2010).

MATERIALS AND METHODS

Raw Material: Provision and Characterization

Different samples of lignocellulosic biomass were collected from the city of Huelva (southwest Spain, 37.307941, -6.863131) within a radius of about 100 km. A total of 256 samples were analyzed. They are considered a representative sample of the various types of biomass found in the environment in significant quantities.

The samples were subjected to cold milling to avoid disruptions in the chemical structure of the components of the material. In this process, the material was reduced into small chips of sizes between 1 cm and 3 cm in length using a Retsch mill (SM 2000). Alternatively, for certain samples, a laboratory mill IKA MF 10 was used. For the calorimetric characterization, the chips were crushed to powder form and sieved through a mesh size of 1 mm. Then, they were bagged in airtight bags to ensure no change in moisture content.

Moisture Content Determination

The data are referred to a base constant calculation, all operations were referred on dry basis (moisture-free). The moisture content was determined by applying the standard Tappi T 258 om-06 (dried in an oven at 105°C to constant weight).

Gross Heating Value Determination

The gross heating values (constant volume) were determined according to “CEN/TS 14918:2005 (E) Solid biofuels – Method for the determination of calorific value” and

UNE 164001 EX standards by using a Parr 6300 automatic isoperibol calorimeter (bomb calorimeter). Sample pellets of 1.0 g were used for each analysis. A cotton thread was attached to a platinum ignition wire and placed in contact with the pellet. The bomb (a stainless steel box) of the calorimeter was filled with oxygen at 25°C and 1.0 cm³ of water was added to it. The bomb was then placed inside the isothermal jacket of the calorimeter, with an air gap separation of 10 mm between the jacket wall surface and the bomb wall surface. The electrical energy for ignition was determined from the change in potential across a 1256 or 2900 µF capacitor when discharged from about 40 V through a platinum wire. The calorimeter jacket was maintained at a constant temperature by circulating water at 27°C.

Statistical Programme

STATISTICA v.5.0 from StaSoft was used for cluster analysis. Moisture content and gross heating value were the independent variables used in the cluster analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Samples (Lignocellulosic Raw Material) Characteristics

Table 1 shows the average moisture content values and average gross heating values (over dry basis) of the samples analyzed. It presents in the average gross heating values in a descending order, except for some individual samples at the bottom of the table. The groupings were made based on the type of material, and for larger groups (with a significant dispersion of the gross heating values), the average values were estimated in subgroups or “characteristic groups.” To select the characteristic groups, the following approximate criteria were adopted: to reduce by half the coefficient of variation, that the coefficient of variation was below 5–6%, and the percentage of samples not covered by the group will not exceed the characteristic 20–30% of the total samples for each group type.

In study-dominated areas, the samples derived from the cultivation of eucalyptus account for 35% of the total samples. The next group of materials is made up of different waste materials derived from agricultural crops (cotton, olive, corn, grapes), amounting to 21.1%. The next group is derived from the cultivation of pine (18.0%), garden waste (13.7%), and fruit crop residues (7.0%).

When considering highest to lowest average gross heating value, RM1 group (Table 1) appears clearly highlighted. This group corresponds to samples of coal or coal derivatives with values of gross heating values above 24 MJ/kg and a very low moisture content (<6%). Groups RM2, RM4, and RM5 are constituted by a set of materials derived from the cultivation of pine with gross heating values above 19 MJ/kg and low relative moisture content values (below 32%). The next group consists of a set of olive residue samples (RM6). The waste with a higher fat content, derived from the cultivation of olives, (RM3) clearly stands out, lying just beneath the bark of pine (RM2), with average gross heating values above 20 MJ/kg. Next are present a series of materials derived from the cultivation of eucalyptus (RM7–RM10), with average gross heating value above 17 MJ/kg. The waste from the cultivation of olive and eucalyptus are revealed as more hygroscopic, with the moisture content above 40% for the bark of eucalyptus, which is the largest group (RM10) among all. Other agricultural waste, fruit trees, and garden waste have generally lower gross heating values and a large range of moisture content.

Table 1 Groups of samples according to the type of raw material.

Raw material/code group	Average moisture (%) (Standard deviation, Coefficient of variation [%])		Gross heating value (over dry basis [J/g]) (Standard deviation, Coefficient of variation [%])		Samples	
	Group characteristics	All samples	Group characteristics	All samples	Percentage of samples in the characteristics group (%)	Number of samples
Coaldust/ coaldust + fine/ charcoal of grain coarse and fine/charcoal (RM1)	5.8 (2.8, 49.0)	4.9 (2.6, 54.4)	28,248 (304, 1.1)	24,319 (5128, 21.1)	60	5
Pine bark (RM2)	20.5 (6.0, 29.0)	19.7 (6.2, 31.5)	21,071 (538, 2.6)	20,444 (1365, 6.7)	77.8	9
Wet marc (RM3)	23.4 (1.9, 8.0)		20,739 (313, 1.5)		100	3
Pine splinters (RM4)	18.6 (13.5, 7.3)	19.6 (14.6, 74.5)	19,362 (545, 2.8)	18,946 (964, 5.1)	80.0	15
Saw dust/sawmill residues/pine grindings (RM5)	32.0 (12.8, 40.0)	28.6 (13.8, 48.5)	19,236 (941, 4.9)	19,002 (1608, 8.5)	82.4	17
Olive/olive leaf/olive stone (RM6)	36.3 (7.9, 21.7)	37.9 (8.4, 22.1)	19,175 (2426, 12.7)	17,258 (4391, 25.4)	85.0	20
Eucalyptus splinters (RM7)	25.2 (9.3, 3.7)	25.7 (9.6, 37.5)	19,102 (663, 3.5)	18,792 (1753, 9.3)	84.6	13
Australian pine (RM8)	25.2 (4.7, 18.8)		19,027 (467, 2.4)		100	2
Eucalyptus grinding (RM9)	29.0 (12.4, 42.9)	28.9 (12.6, 43.7)	18,472 (945, 5.1)	18,199 (1848, 10.2)	86.4	22
Eucalyptus bark (RM10)	44.2 (10.7, 2.4)	44.4 (11.1, 25.0)	17,430 (977, 5.6)	17,349 (1291, 7.4)	91.2	57
Leaves and branches pine (RM11)	31.8 (14.8, 46.5)		17,133 (40.1, 0.2)		100	2
Cotton/Olive-cotton group (RM12)	15.6 (6.2, 40.0)	21.6 (12.2, 56.3)	16,160 (898, 5.6)	15,344 (2113, 13.8)	65.4	26
Residues of fruit trees (RM13)	26.7 (10.5, 39.3)		18,166 (724, 4.0)	15,525 (2990, 19.3)	50	14
Gardening residues (RM14)	20.5 (10.7, 52.3)		12,884 (1199, 9.3)	13,724 (3427, 24.9)	100	35
Fruit residues (RM15)	33.1 (8.6, 25.9)		13,421 (2496, 18.6)		100	4

(Continued)

Table 1 (Continued)

Raw material/code group	Average moisture (%) (Standard deviation, Coefficient of variation [%])		Gross heating value (over dry basis [J/g]) (Standard deviation, Coefficient of variation [%])		Samples	
	Group characteristics	All samples	Group characteristics	All samples	Percentage of samples in the characteristics group (%)	Number of samples
Agricultural residues (RM 16)	47.6 (0.1, 0.1)		11,790 (614, 5.2)		100	2
Sewage sludges (RM 17)	63.7 (2.1, 3.3)		10,375 (1189, 11.5)		100	2
Pellet de maiz	12.9		22,227		100	1
Corn residues	9.6		17,332		100	1
Rockrose	16.4		18,249		100	1
Mix crushed splinters	30.5		19,773		100	1
Peach pit	19.7		16,830		100	1
Grape marc	70.8		16,928		100	1
Pineapple peel	7.3		20,710		100	1
Sprocket shell	8.9		20,335		100	1

STATISTICAL ANALYSIS OF GROSS HEATING VALUES

A statistical method of cluster analysis was used to group the data according to their moisture content and gross heating values. With cluster analysis, the dispersion in gross heating values can be analyzed, and the homogeneity of the groups or clusters in a data-set can be identified and evaluated. This grouping can be made on the basis of the moisture content and gross heating values without using any other factor. Temporal or seasonal variables such as time of year (spring, summer, autumn, winter) and months or weeks within the year were considered (data not show).

After selecting the clustering method and by minimizing errors, the groups were optimized as in the dendrogram given in Figure 1. The dendrogram includes 256 samples of biomass. From it, cluster levels of 11, six, and four clusters, more clearly defined in Figure 1, were selected at different levels of the Euclidean distance (gross heating value).

The representative values of each cluster for both the moisture content and the gross heating value are shown in Table 2.

Grouping in 11-Cluster Scheme Cluster 1 contained only five samples. Clearly, it corresponded to the RM1 characteristic group (60% of samples), which included cinder,

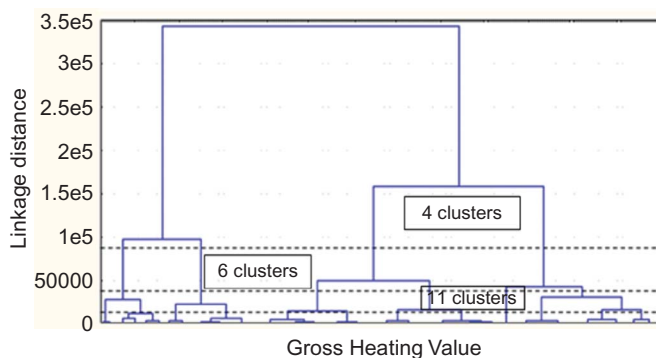


Figure 1 Dendrogram: tree diagram for 256 cases (color figure available online).

Note: The clustering method of Ward and the Euclidean distance-separating cases were used. Gross heating value in MJ/kg (over dry basis).

Table 2 Descriptive statistical for different cluster groups.

11-Cluster			6-Cluster			4-Cluster		
Cluster no.	Gross heating value	Moisture content	Cluster no.	Gross heating value	Moisture content	Cluster no.	Gross heating value	Moisture content
1	28,248	5.8	1	28,248	5.8	1	21,821	23.4
2	21,196	25.1	2	20,979	23.5	2	18,702	30.1
3	19,644	27.5	3	19,128	28.8	3	16,052	29.8
4	18,686	27.6	4	17,211	32.3	4	11,161	32.8
5	17,965	31.8	5	14,773	29.6			
6	17,399	32.7	6	10,472	33.2			
7	16,544	32.3						
8	15,316	30.2						
9	13,305	29.3						
10	10,988	32.3						
11	6992	38.6						

coal, and charcoal derivatives. This group was also clearly present in the next clustering level, which encompassed six clusters.

Cluster 2 was heterogeneous. It contained 26 samples and had the second highest mean gross heating value after the “Coal derivative” group. The gross heating value for this group was close to the mean value for pine bark and wet marc (Table 1). The cluster included the three samples of wet marc (RM3), 7 from the olive/olive leaf/olive stone group (RM6) — which was among those exhibiting the highest dispersion (particularly the three samples of olive stones) — the two coal and cinder samples (RM1) not included in the first group of Table 1, individual samples such as pine cone bark or maize pellets, and essentially, samples from the pine bark and pine derivative groups (RM2 and RM4, respectively).

Cluster 3 contained 45 samples, most of woody species. Basically, it corresponded to pine splinters (RM4) and to saw dust/sawmill residues/pine grindings (RM5) in Table 1, which jointly accounted for roughly 50% of the group. The remainder consisted of individual samples of pine nut shells; five samples of eucalyptus bark (RM10) and two samples of pine bark (RM2) not included in Table 1, and 11 samples of eucalyptus splinters (RM7) in Table 1. This cluster was not very significant.

Cluster 4 contained 26 samples, most from eucalyptus. It included six samples of eucalyptus bark (RM10), eight samples of eucalyptus splinters (RM7), and five samples of eucalyptus grindings (RM9). Together with Australian pine (RM8), these above samples accounted for 70% of the group, the remainder consisting of pine splinters (RM4), pine grindings (RM5) and two samples of gardening residues. We can thus relate the mean gross heating value of 18.67 MJ/kg to the “Eucalyptus derivative” group; this assignation, however, is not categorical since the cluster included other materials in addition to eucalyptus bark and wood.

Clusters 5 and 6 were two subgroups of the eucalyptus bark group in Table 1 (RM10). In fact, 42% of the 57 samples consisted of this material. The group additionally contained eucalyptus splinters, various pine derivatives, eucalyptus grindings, several samples from the cotton and olive/cotton groups and two samples of gardening residues.

Cluster 7 contained the next major group of eucalyptus bark (RM10, 11 of 33 samples). It additionally contained 21% of the samples in the cotton and olive/cotton group (RM12), as well as most of the fruit group with the highest heating value (RM13, five samples), gardening residues (RM14, four samples), grape marc, and peach stones. This cluster was not very significant.

Clusters 8–10, with mean heating values from 15.32 to 10.99 MJ/kg, consisted of a heterogeneous mixture of cotton and olive/cotton, gardening residues, fruit residues, agricultural residues and sewage sludge, mainly. Cluster 8 included 30 samples: seven of eucalyptus bark (RM10), seven of cotton (RM12), seven of gardening residues (RM14), and several from various other groups. Cluster 9 contained 18 samples, mainly of gardening residues (RM14, five samples), cotton (RM12, four samples), fruit residues (RM15, three samples), and agricultural residues. Finally, Cluster 10 contained 19 samples, including nine of gardening residues (RM14) and four of fruit residues (RM15), in addition to Sewage sludge, cotton, agricultural residues and other materials.

Cluster 11 contained five samples (viz. gardening residues (RM14) and olive leaves (RM6)) and exhibited the lowest mean heating value: 6.99 MJ/kg.

Grouping in Six-Cluster Scheme Clearly, the previous 11 clusters were rather heterogeneous, which led us to rearrange them in order to reduce their numbers. To this

end, we reduced the clustering level (specifically, to six- and four-cluster level) in accordance with the dendrogram. Table 2 shows the mean moisture contents and gross heating values for the six-cluster scheme.

The new Cluster 1 contained three samples of coal and cinder with the highest heating value (RM1), and coincided with Cluster 1 in the 11-cluster scheme and the cinder/coal characteristic group (60% of samples) in Table 1.

Cluster 2 contained 33 samples coinciding largely with Cluster 2 in the 11-cluster scheme. The largest number of samples in it was that of pine derivatives (RM2, RM4 and RM5, with 10 samples), olive leaves and stones (RM6, nine samples), wet marc (RM3, three samples), eucalyptus splinters and grindings (RM7 and RM9, three samples), sawmill residues (RM5, two samples), and pine cone bark and fine cinder (RM1). This was a relatively well-defined cluster including pine derivatives with the highest heating value (pine bark and various other derivatives), and other materials with a high heating value due to the presence of olive crops (olive, olive leaves, olive stones and wet marc).

Cluster 3 contained 69 samples, most from woody species, but especially from pine derivatives (RM2, RM4 and RM5, 16 samples), eucalyptus grindings (RM9, eight samples), eucalyptus splinters (RM7, five samples), eucalyptus bark (RM10), and pine nut shells, among other materials. The cluster included another relatively well-defined group consisting of pine derivatives with a low heating value (sawdust, sawmill residues, and pine grindings and splinters), as well as eucalyptus derivatives with a high heating value (eucalyptus splinters and grindings). This cluster exhibited a substantially increased moisture content relative to the previous one.

Cluster 4 contained 85 samples, also from woody species. The largest group contained 32.5% of all samples, with eucalyptus bark (RM10) accounting for 40% of the group. The other materials, in decreasing order of the number of samples included pine splinters and pine grindings (RM4 and RM5, nine samples), cotton (RM12, nine samples), eucalyptus splinters and grindings (RM7 and RM8, eight samples), gardening residues (RM14, seven samples) and olive leaves (RM6, six samples), in addition to fruit residues (RM15), pine cone bark, peach stones, and grape marc. This cluster coincided to some extent with the eucalyptus bark group in Table 1. Its mean heating value fell in the middle of the sampling space, which explains the presence of samples with heating values above and below the means for the group.

Cluster 5 contained 44 samples, mostly of gardening residues (RM14, 40% of samples) or cotton and cotton/olive mixtures (RM12, nine samples, which essentially distributed between Cluster 5 and 6), eucalyptus bark (RM10, eight samples), fruit residues (RM15, five samples, which also distributed between Cluster 5 and 6), eucalyptus splinters and sawmill residues (RM7 and RM5, four samples), olive branches (RM6, three samples), and fine-grained coal (RM1).

Cluster 6 contained 28 samples, including gardening residues (RM14, 13 samples), cotton and cotton/olive mixtures (RM12, six samples), fruit residues (RM15, four samples), sewage sludge (RM17, two samples), and agricultural residues (RM16, two samples).

The gardening residues group in Table 1 was rather heterogeneous. In fact, it exhibited the highest coefficient of variation (24.9%), which is consistent with its distribution between Cluster 5 and 6 in the six-cluster scheme. A similar feature applies to the cotton and cotton/olive group in Table 1, the coefficient of variation of which was reduced to 5.6% at the expense of discarding 34.6% of samples. In this way, Cluster 5 and 6 consisted largely (58.3%) of samples from two groups in Table 1, namely: gardening residues, and

cotton and cotton/olive mixtures. Likewise, nearly 70% of the samples in these two groups distributed between Cluster 5 and 6.

There was no separate cluster with a heating value below that for Cluster 6, which therefore included the samples with the lowest heating values shown in Table 1.

Grouping in Four-Cluster Scheme Table 2 also shows the mean moisture contents and gross heating values for a four-cluster scheme.

The new Cluster 1 contained 31 samples (11.8% of all) and exhibited a very high mean heating value (21.82 MJ/kg). The cluster included olive derivatives (RM6), 22% of pine derivatives (RM2, RM4, and RM5) and various other samples with a high gross heating value, especially prominent among which were coal derivatives (RM1) and wet marc (RM3). Basically, Cluster 1 was the result of combining Clusters 1 and 2 in the six-cluster scheme.

Cluster 2 contained 113 samples and its largest group accounted for 43.1% of all samples. The cluster included eucalyptus bark (RM10, 31%), eucalyptus splinters and grindings (RM7 and RM9, 33%) and pine derivatives (RM2, RM4, and RM5, 20%) in addition to samples of cotton and cotton/olive mixtures (RM12), olive derivatives (RM6), fruit residues (RM15) and Australian pine (RM8). This cluster was not significant as it consisted basically of an undifferentiated mixture of pine and eucalyptus derivatives.

Cluster 3 contained 81 samples (31% of all) and exhibited a mean heating value of 16.05 MJ/kg. Like Cluster 2, it consisted largely of eucalyptus bark (RM10, specifically the 42% of samples not included in Cluster 2), cotton and cotton/olive mixtures (RM12), gardening residues (RM14), pine derivatives (RM2, RM4, and RM5), olive derivatives (RM6), fruit residues (RM13), eucalyptus grindings (RM9), grape marc, and peach stones.

Cluster 4 contained 37 samples (14% of all), had a very low mean gross heating value (11.16 MJ/kg), and consisted largely of gardening residues (RM14), fruit residues (RM15), and cotton (RM12). Overall, the groups in Clusters 3 and 4 were indistinguishable from those in Clusters 5 and 6 in the six-cluster scheme (Section “Grouping in Six-Cluster Scheme”). Therefore, using only four clusters allowed no useful information to be derived with regard to classifying the samples.

Table 3 shows selected gross heating values reported by several authors. In short, softwood and related materials typically have values in the region of 20.0 MJ/kg, and hardwood such as that from *Eucalyptus globulus* yields about 18.0 MJ/kg, whereas other deciduous plants (and their residues) give lower values.

Table 3 Gross heating values for different raw materials (references cited as superscript).

Raw material	Gross calorific value (MJ/kg)
Pine cone	27.35 ⁽¹⁾
Wood bark, Agba, Iroko, Atlas cedar, wheat straw	20.5 – 20.3 ^(2, 3)
Spruce wood, softwood, common douglas fir, pinewood	20.1 – 19.6 ^(2, 3, 4)
Hazelnut shell, Hazelnut seedcoat, beech wood, narrow-leafed ash, Jatobá, olive husk, Sapele, <i>Ailanthus</i> wood	19.3 – 19.0 ^(2, 3)
<i>Populus euro-americanus</i> , hardwood, English oak, <i>Castanea sativa</i> , Sycamore maple, Sweet cherry, Babylon willow	18.8 – 18.2 ^(2, 3)
Corn stover, tobacco stalk, <i>Eucalyptus globulus</i> , tobacco leaf, tea waste, waste material, corncob, flax straw, soybean stalk	17.8 – 17.0 ^(2, 3, 4)
Timothy grass, barley straw	16.7 – 15.7 ⁽⁴⁾

¹Brebu et al. (2010), ²Demirbaş (1997), ³Telmo, Lousada, and Moreira (2010), ⁴Satyanarayan et al. (2010).

The average gross heating values of the different clusters and the different raw materials in Table 3 showed significant similarities. For example, Cluster 2, for the most part, was derived from samples of pine and olive cultivation with values greater than 20.0 MJ/kg of gross heating values. In Cluster 3, consisting essentially of derivatives of pine and eucalyptus, an intermediate value between values obtained in the other referred studies for pine and eucalyptus was obtained, i.e., approximately between 20.0 and 18.0 MJ/kg. The bark of eucalyptus was the major group that represented Cluster 4. This cluster has a value of gross heating value similar to that of eucalyptus found in the studies referred here, i.e., a value close to 17.0 MJ/kg. Clusters 5 and 6 are constituted mainly of garden waste samples and are derived from cotton. The gross heating value presented very low values, possibly owing to the heterogeneity of the samples and the clustering of samples with lower values.

CONCLUSIONS

The groupings of the average moisture content values and average gross heating values (over dry basis) of the samples analyzed were made based on the type of material, and for larger groups (with a significant dispersion of the gross heating values), the average values were estimated in subgroups or “characteristic groups.” In study-dominated areas, samples derived from the cultivation of eucalyptus account for 35% of the samples. The next group of materials is made up of different waste materials derived from agricultural crops (cotton, olive, corn, grapes), amounting to 21.1%. The next group is derived from the cultivation of pine (18.0%), garden waste (13.7%), and fruit crop residues (7.0%).

The six-cluster scheme allowed us to classify the different groups of materials. Thus, Cluster 1 in this scheme coincided with the cinder and coal characteristic group (60% of samples). In addition, the gross heating value of Cluster 2 differed by only 3.8% and 2.2% from the mean gross heating value of pine bark and wet marc, respectively. The gross heating value for Cluster 3 differed by only 0.6% from that for the pine derivatives with the lowest heating values (sawdust, sawmill residues, pine grindings and pine splinters), and by 0.1% and 3.4% from those for the eucalyptus derivatives with the highest values (eucalyptus splinters and grindings, respectively). Cluster 4 was composed mainly of eucalyptus bark, with a difference of only 1.3% from its mean gross heating value. The other remaining clusters encompassed the different types of residues (agricultural, gardening, fruit) and waste (sewage sludge).

The average gross heating values of the different clusters and different raw materials showed significant similarities. It was observed that softwood and related materials typically have values in the region of 20.0 MJ/kg, and hardwood such as that from *Eucalyptus globulus* yields about 18.0 MJ/kg, whereas other deciduous plants (and their residues) give lower values.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the FPU grant from the Spanish Ministry of Education. Also, they extend their thanks to the Spanish Ministry of Science and Innovation by the “Ramón y Cajal” contract and by the “Juan de la Cierva” contract. The authors acknowledge Spanish financial support from CICYT-FEDER (Science and Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government – European Regional Development Fund), project number AGL 2009-13113 and the business group ENCE, S.A. (San Juan del Puerto factory, Huelva, Spain) for providing the samples.

REFERENCES

- Abu-Ashour, J., H. Abu Qdais, and M. Al-Widyan. 2010. Estimation of animal and olive solid wastes in Jordan and their potential as a supplementary energy source: An overview. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 14: 2227–2231.
- Balat, M. 2008. Global trends on the processing of bio-fuels. *International Journal of Green Energy* 5(3): 212–238.
- Bauen, A.W., A.J. Dunnett, G.M. Richter, A.G. Dailey, M. Aylott, E. Casella, and G. Taylor. 2010. Modelling supply and demand of bioenergy from short rotation coppice and Miscanthus in the UK. *Bioresource Technology* 101(21): 8132–8143.
- Brebu, M., S. Ucar, C. Vasile, and J. Yanik. 2010. Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel* 89: 1911–1918.
- Caijin, H., H. Lujia, L. Xian, and Y. Zengling. 2008. Models predicting calorific value of straw from the ash content. *International Journal of Green Energy* 5(6): 533–539.
- Chauhan, S. 2010. Biomass resources assessment for power generation: A case study from Haryana state, India. *Biomass & Bioenergy* 34(9): 1300–1308.
- Demirbaş, A. 1997. Calculation of higher values of biomass fuels. *Fuel* 76: 431–434.
- Demirbaş, A. 2004. Ethanol from cellulosic biomass resources. *International Journal of Energy* 1(1): 79–87.
- Duarte, A.R., U.H. Bezerra, M.E. Lima, A. Montenegro, and G. Narciso da Rocha Filho. 2010. A proposal of electrical power supply to Brazilian Amazon remote communities. *Biomass & Bioenergy* 34(9): 1314–1320.
- Erol, M., H. Haykiri-Acma, and S. Küçü kbayrak. 2010. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. *Renewable Energy* 35: 170–173.
- European Commission. 2010. Climate action. http://ec.europa.eu/environment/climat/climate_action.htm
- Grupo ENCE S.A. 2010. Energía [energy]. http://www.ence.es/es/actualidad_ence.html?a=2010
- IEA. 2004. *World energy outlook*. Paris: IEA.
- Junta de Andalucía. 2007. Plan andaluz de sostenibilidad energética 2007–2013 [Andalusian sustainable energy plan 2007–2013]. p. 91. http://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/agenciadelaenergia/nav/com/contenido.jsp?pag=/contenidos/doc_estrategicos/pasener
- Real Decreto. 2007. Regulación de la actividad de producción de energía eléctrica: Cogeneración [Regulating the activity of electricity production: Cogeneration]. <http://www.renovetecingenieria.com/cogeneracion/realdecreto6612007.html>
- Repić, B.S., D.V. Dakić, M.J. Paprika, and A.M. Erić. 2008. Soya straw bales combustion in high-efficient boiler. *Thermal Sciences* 12(4): 51–60.
- Satyanarayan, N., V.G. Vaibhav, K.R. Prasant, J. Kathlene, and K.D. Ajay. 2010. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy* 35: 1624–1631.
- Searcy, E., and P.C. Flynn. 2008. Processing of straw/corn stover: Comparison of life cycle emissions. *International Journal of Green Energy* 5(6): 423–437.
- Telmo, C., J. Lousada, and N. Moreira. 2010. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology* 101(11): 3808–3815.
- Tianwei, T., S. Fei, and Z. Xu. 2010. Current development of biorefinery in China. *Biotechnology Advances* 28: 543–555.

13.2 Publicación IV: Fraccionamiento por Autohidrólisis de las *Leucaenas*

López, F. FERIA, M.J., García, J.C., Zamudio, M.A.M., Pérez, A. y Rivera, A. (2011). Energy and Autohydrolysis By-Products from Industrial Crops. Journal of Energy and Power Engineering 5:142-148.

En este trabajo, se estudia y compara la composición química y el valor calorífico de los licores resultantes de la autohidrólisis de seis diferentes materiales lignocelulósicos. Los materiales estudiados fueron: *Eucalyptus globulus*, *Arundo donax*, *Leucaena diversifolia*, *Paulownia fortunei*, tallos de girasol y *Chamaecytisus proliferus* (Tagasaste).

En el trabajo se compararon fundamentalmente los valores energéticos y cantidad de azúcares y otros productos químicos obtenidos tras un fraccionamiento basado en autohidrólisis. Los valores de temperatura seleccionados se sitúan entre 180-200°C que corresponden a las temperaturas en las que existe un máximo en la extracción de la fracción de xilano como xilosa.

Los valores encontrados para la extracción del xilano se sitúan, a 180°C, entre el 19,68% correspondiente al *Eucalyptus globulus* y el 36,79% para *Leucaena diversifolia*. Por otra parte, para 200°C, entre el 57,86% de *Paulownia fortunei* y de 79,13 del Tagasaste.

Un factor relevante en este estudio revela que, en general, todos los materiales que muestran una fracción sólida con mayor contenido energético tras sufrir una hidrólisis a 200°C en la que se han obtenido mayor cantidad de azúcares susceptibles de valorización, que la correspondiente a 180°C.

Energy and Autohydrolysis By-Products from Industrial Crops

F. López, M.J. Feria, J.C. García, M.A.M. Zamudio, A. Pérez and A. Rivera

Department of Chemical Engineering, Faculty of Experimental Science, University of Huelva, Avda. 3 de Marzo s/n 21071, Huelva, Spain

Received: June 03, 2010 / Accepted: September 07, 2009 / Published: February 28, 2011.

Abstract: The world is experiencing a growing shortage of raw materials which is especially severe in the energy sector and being worsened by the unfavorable environmental impact of a consumerist culture revolving around the exploitation of non-renewable resources. In this work, the calorific value and chemical composition of liquors resulting from the autohydrolysis of six different lignocellulosic materials was determined (*Eucalyptus globulus*, *Arundo donax*, *Leucaena diversifolia*, *Paulownia fortunei*, Sunflower stalks and *Chamaecytisus proliferus*) and was assessed for the obtainment of energy, sugars and other chemical products by using of integral fractionation based on autohydrolysis. Autohydrolysis processes have been considered interesting in the case of timber species studied compared with herbaceous species with variations in the extraction of the xylan fraction at 180 °C between 19.68% for *Eucalyptus globulus* and 36.79% for *Leucaena diversifolia* and 200 °C between 57.86% for *Paulownia fortunei* and 79.13 % for *Chamaecytisus proliferus*. In general, all materials show a solid fraction “more energy” from the hydrolysis to 200 °C than 180 °C and raw materials. It is interesting as the potential economy valuation of the liquid fractions of the hydrolysis, the solid waste recovery present more energetic profitability.

Key words: Autohydrolysis, biomass, biorefinery, energy, industrial crops.

1. Introduction

The world is experiencing a growing shortage of raw materials which is especially severe in the energy sector and being worsened by the unfavorable environmental impact of a consumerist culture revolving around the exploitation of non-renewable resources. Accomplishing sustainable development and renewability entails finding and using new resources and chemical and consumer products where lignocellulosic biomass constitutes a “necessary” source of raw materials on account of its ubiquity, availability and low polluting power. In fact, lignocellulosic biomass has been widely acknowledged as the largest source of renewable energy available in the world to respond to the decline in fossil fuel sources [1]. The

main possibilities of the industrial use of lignocellulosic material, in an integral manner, include the technological options of energetic a pulp and paper production. Ref. [2] defines five majority choices: heat, electricity, transport fuels, chemical products and other industrial uses.

Using biomass from forest or agrarian “crops” to extract energy or chemical products provides additional advantages such as a reduction in the use of fossil fuels, the release of no additional CO₂ into the atmosphere, in fact, any CO₂ produced is previously captured from it and the ability to convert crops into net carbon sinks by increasing the amount of carbon accumulating in the soil via organic matter, dead leaves, roots, etc.. Also, using resprouting plants and harvesting their aerial portion only thus leaving roots and shoots intact reduces the need for machine tillage and hence energy use—for as long as the plants retain their regrowing ability.

Corresponding author: M.J. Feria, engineer researcher, research fields: biomass, pulp of material lignocellulosic. E-mail: manuel.feria@diq.uhu.es.

This means a consequence of the Kyoto's Protocol firm (1997) by which, in the European Union, a joint reduction of 8% regarding the level of 1990 is established, thus preventing Spain from exceeding more than 15% the emissions of base year. Since that date a series of European communications and directives have appeared that expect to modify the energetic dependence of these kind of non-renewable natural resources in order for them to be substituted progressively by other energy sources that are renewable and non-pollutant [3]. The European Commission Communication "Action Programme on bio-mass" COM (2005) 628 end, establishes steps to increase the development of bio-mass energy from wood, residues and agricultural crops, in order to increase the quote of energy from renewable sources and to reduce dependence on imported energy, to reduce CO₂ emissions, to generate jobs in rural zones and possible pressure to decrease the price of oil [4].

An additional problem is the great imbalance there is in the European Union between supply and demand in the agricultural sector, with the appearance of food surplus. The solution is to obtain high quality competitive products and lead agriculture towards non-alimentary uses [5, 6]. This way, the choice of vegetable species of high biomass production is an issue (often called "energetic crops"), through research, selection and genetic improvement programs and the use of biomass for non-alimentary purposes (energy, cellulose pulp, paper, chemicals, boards, fabrics, etc.).

Also, the most promising strategies, for biomass fractionation, involve combustion and ethanol extraction from hydrolysis products to use it as fuel for transport vehicles [7]. It would also be economically necessary to use the different polymeric fractions (lignin, hemicellulose, cellulose and recoupable compounds). Currently, the identification of the best lignocellulose fractionation stages constitutes one of the most interesting fields for research and scientific development efforts [8] in a general framework of evaluation of the best lignocellulosic materials for their conversion and the contrast between biochemical and thermochemical platforms of conversion [9, 10].

Then, incorporating the hydrolysis of hemicelluloses into a more general process involving the integral fractionation of the raw material can be easier if the use of chemical reagents other than those strictly needed for separation is minimized. This can be especially easy with autohydrolysis. At high temperatures, acetyl groups in the lignocellulosic material give acetic acid (really, the lignocellulosic material give acetic acid at any temperature but the dissociation equilibrium and the process are slower), which catalyses the solubilization of hemicelluloses [11].

In this work, the calorific value and chemical composition of liquors resulting from the autohydrolysis of six different lignocellulosic materials was determined (*Eucalyptus globulus*, *Arundo donax*, *Leucaena diversifolia*, *Paulownia fortunei*, Sunflower stalks and *Chamaecytisus proliferus* –tagasaste-) and was assessed for the obtainment of energy, sugars and other chemical products by using of integral fractionation based on autohydrolysis.

2. Material and Methods

2.1 Analysis of Raw Material

The six raw materials used (*Eucalyptus globulus*, *Leucaena diversifolia*, Sunflower stalks, *Chamaecytisus proliferus* -tagasaste-, *Paulownia fortunei* and *Arundo donax*) were characterized chemically in the following parameters: 1% NaOH solubles (TAPPI T 212 om-98), hot water solubles (TAPPI T 207 cm-93), ethanol-benzene extractives (TAPPI T 204 cm-97), α -cellulose (TAPPI T 203-om-93) and holocellulose contents [12]. All treatments in this study were in a completely randomized design with four replications (variation coefficient less than 3%. less than 1% for holocellulose and cellulose contents).

Aliquots from the homogenized wood (without compounds extraibles) lot were subjected to moisture determination (drying at 105 °C to constant weight) and to quantitative acid hydrolysis with 72% H₂SO₄ at 121 °C for 60 min, following standard methods (TAPPI

T 249-cm-85). The solid residue after hydrolysis was recovered by filtration and considered as Klason lignin (TAPPI T 222). Acid-soluble lignin was determined following standard method (TAPPI T 250-um-85). The monosaccharides (glucose, xylose and arabinose) and acetic acid contained in the hydrolysates were determined by high performance liquid chromatography (HPLC), using a column of exchange ionic Aminex HPX-87H to 30 °C, mobile phase, H₂SO₄ 0.05 M; flow, 0.6 ml/min. Ashes were determined by calcinations (TAPPI T 244-om-93).

The gross calorific values (constant volume) were determinate according “CEN/TS 14918:2005 (E) Solid biofuels—Method for the determination of calorific value” and UNE 164001 EX standards by using a Parr 6300 Automatic Isoperibol Calorimeter.

2.2 Hydrothermal Processing of Different Samples

Raw material and water were mixed in the desired proportions and treated in a 2 L stainless steel reactor (Parr Instruments Company, Moline, IL) using a liquid/solid ratio of 8 kg water kg raw material⁻¹, and 10 kg water kg raw material⁻¹ for *Paulownia fortunei*, on a dry basis (the moisture content of the material was considered to be water). Previous works demonstrated that the influence of the variation of the liquid/solid ratio is practically negligible [13]. The reactor was fitted with four blade turbine impellers, heated by an external fabric mantle, and cooled by cool water circulating through an internal loop. The reaction media was stirred at 150 rpm and heated to reach the desired temperature. Time zero was considered to be the beginning of the isothermal stage. The temperature of the process was automatically controlled via an internal cooling coil equipped with circuit-opening electrovalves which was used to cool the reactor after the highest temperature and operating time were reached. A total of 12 experiments were carried out at temperatures of 180 and 200 °C.

At the end of treatment, the solid residue was recovered by filtration and washed with distilled water for gravimetric yield determination. An aliquot of

liquors was filtered through 0.45 µm membranes and used for direct HPLC determination of monosaccharides and acetic acid. A second aliquot of liquors (25 ml) was subjected to posthydrolysis (with 4% sulfuric acid at 121 °C and 2 atm during 20 min) before HPLC analysis. Operation conditions in HPLC are described in previous section for raw material. The increase in the concentrations of monosaccharides and acetic acid caused by posthydrolysis measured the concentrations of oligomers and acetyl groups bound to oligosaccharides [14].

3. Results and Discussion

Table 1 shows the results of chemical composition and calorific value of the six lignocellulosic materials studied. The calorific value at constant volume in dry basis only vary by a margin of 3.5% with the exception of sunflower stalks that they show a 13% lower value on *Paulownia fortunei*. That is the material that has a higher value calorific value at constant volume. The relationship between calorific constant volume is similar in wet basis, but there was a relative decrease in the amount of energy that could be derived from timber materials compared to woody.

It highlights the interesting result of increased calorific value, at constant volume on a dry basis, of the solid fraction post-autohydrolysis going from 180 °C to 200 °C for the same raw material, between 1.2% for *Arundo donax* (presents a behavior similar to sunflower stalks) and 6.7% for *Leucaena diversifolia* (3.4% for *Paulownia fortunei* between 2.2% for *Eucalyptus globulus*).

The higher content of holocellulose was presented by *Eucalyptus globulus*. Between the five fast-growing raw materials (harvested after one or two years of growth) and with the exception of *Arundo donax* to present the lowest levels, the other four species move in the range of variation between 20.7% lower the Eucalyptus for *Paulownia fortunei* and between 8.7% and 1.2% lower for the other three species. Results are comparable or better than those with other materials such as wheat straw [15], *Miscanthus sinensis* [16] and

Table 1 Chemical characterization of *Eucalyptus globulus*, *Paulownia Fortunei*, *Leucaena diversifolia*, *Arundo donax*, *Sunflower stalks* and *Chamaecytisus proliferus* (Tagasaste).

	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Leucaena diversifolia</i>	<i>Paulownia fortunei</i>	<i>Arundo donax</i>	Sunflower stalks	<i>Chamaecytisus proliferus</i>
Glucan (%)	44.3	38.0	34.2	34.8	33.8	38.9
Klason lignin (%)	27.1	24.8	27.2	23.0	19.9	19.8
Holocellulose (%)	66.7	76.3	56.9	64.5	74.2	80.3
Xylan (%)	18.0	15.7	18.3	19.4	23.9	19.9
Araban (%)	1.1	1.50	1.1	1.5	0.4	0.7
Acetyl groups (%)	3.3	3.3	3.3	3.4	4.3	4.4
Superior calorific value (Constant volume) J/g. Over dry basis	19,324.0	19,148.0	19843.3	19,161.0	17,259.4	19,564.0
Superior calorific value (Constant volume) J/g.	17,555.7	17,262.4	17997.3	16,958.7	15,413.0	17,649.9
Lignocellulosic materials 180° (Constant volume) J/g. Over dry basis	19,363.5	19,294.6	19812.4	19,163.9	19,044.4	19,451.8
Lignocellulosic materials 200° (Constant volume) J/g. Over dry basis	19,731.8	19,856.4	20487.3	19,363.7	19,047.5	19,902.3

other results for *Paulownia fortunei* [17-19] listed in Table 1. *P. fortunei* and *L. diversifolia* are considered the most interesting materials because of its high biomass production [20] and in view of its potential use in the sector of wood pulp [20, 21].

With regard to the content of glucan, *L. diversifolia* and *Chamaecytisus proliferus* are emphasized, with values only by 14.2% and 12.2% lower than *Eucalyptus globulus* respectively. With regard to lignin, all materials present contents substantially better than eucalyptus with the exception of *Paulownia fortunei* that showed a similar content. Ranges from 26.9% lower *C. proliferus* and 8.5% of *L. diversifolia*.

The hemicellulose contents globally considered (holocellulose contents less glucan contents) vary in a narrow range between 41.4% of *C. proliferus* and 34.8% of *Paulownia fortunei*. *Arundo donax* is the exception, with only 29.72% which is less sensitivity to autohydrolysis process. The xylan content of *Miscanthus sinensis*, Kenaf [16], *L. diversifolia*, *Paulownia fortunei*, *C. Arundo donax* proliferus and between 15.7% and 19.9%, are similar and higher than xylan content of the eucalyptus (18%) [22]. The highest value among the materials studied, the stalk of sunflower (23.9%).

Table 2 shows the results of the characterization of the liquid phases of the six lignocellulosic raw materials used after autohydrolysis processing

(non-isotherma conditions up to 180 °C and 200 °C). Also, Table 2 shows percentage contents of individual monomers, oligomers and acetyl groups in the liquid phases of hydrolysis respect to the quantity present of each compound in the original raw material or polymer derived. It also appears the result of the process performance of autohydrolysis is understood as solid fraction yield regard to the raw material used in the trial. All results are expressed on a dry basis.

Xilan and araban are hemicellulosic polymers the most affected by autohydrolysis processes at these temperatures. The lesser and greater degree of extraction of xylan at 180 °C, the sunflower stalks and *Leucaena diversifolia*, respectively, corresponds to a concentration of 2.8 g/L and 7.7 g/L respectively in the post-autohydrolysis liquor. The degree of extraction is substantially higher than the glucan at 180 °C which indicates an interesting selectivity for the hemicellulose fraction in these processes autohydrolysis to 180 °C. The eucalyptus as the raw material appears less susceptible to hydrolysis (0.6 g/L in the liquid phase postautohydrolysis) and *C. proliferus* as the raw material more susceptible (3.3 g/ L). At 200 °C xylan extraction increases only 9.9% between the percentage points of *Arundo donax* and 51.5% of *Eucalyptus globulus*. This indicates the susceptibility to treatment autohydrolysis higher for annual timber plant materials for *Eucalyptus globulus*. In these materials, at a

Table 2 Percentage of different monomers on the quantity of each compound present in the original raw material or polymer derived.

	Glucose (%)	Xylose (%)	Arabinose (%)	Acetyl Groups (%)
<i>Eucaliptus Globulus</i> 180°	0.4	3.8	23.1	6.8
<i>Eucaliptus Globulus</i> 200°	0.7	14.9	56.4	26.5
Sunflower stalks 180°	1.6	3.9	43.2	15.7
Sunflower stalks 200°	1.1	4.1	68.3	33.9
<i>Leucaena diversifolia</i> 180°	3.0	1.8	17.1	8.1
<i>Leucaena diversifolia</i> 200°	2.0	5.8	25.5	24.8
<i>Paulownia fortunei</i> 180°	1.3	4.0	22.2	5.00
<i>Paulownia fortunei</i> 200°	2.3	10.9	37.2	16.0
<i>Arundo donax</i> 180°	4.7	10.8	33.7	23.0
<i>Arundo donax</i> 200°	5.0	11.4	37.3	28.0
<i>Chamaecytisus proliferus</i> 180°	1.3	2.1	42.2	6.9
<i>Chamaecytisus proliferus</i> 200°	1.3	5.0	75.2	18.5
% sugars dissolved of initial fraction				
<i>Eucaliptus Globulus</i> 180°	90.7	1.3	19.7	35.6
<i>Eucaliptus Globulus</i> 200°	74.7	2.6	71.2	71.1
Sunflower stalks 180°	74.6	2.3	12.3	81.3
Sunflower stalks 200°	64.2	2.5	35.6	92.4
<i>Leucaena diversifolia</i> 180°	90.3	4.3	36.8	48.7
<i>Leucaena diversifolia</i> 200°	76.2	4.2	62.2	35.3
<i>Paulownia fortunei</i> 180°	90.6	3.9	22.8	39.6
<i>Paulownia fortunei</i> 200°	76.6	9.2	57.9	45.2
<i>Arundo donax</i> 180°	82.5	6.2	25.5	53.7
<i>Arundo donax</i> 200°	78.2	7.0	35.3	67.1
<i>Chamaecytisus proliferus</i> 180°	87.2	7.5	32.4	56.8
<i>Chamaecytisus proliferus</i> 200°	71.0	11.5	79.1	86.9

temperature of 180 °C the polymer cellulose is affected in a way more important than in *Eucalyptus globulus*, including 199% more in the case of *Paulownia fortunei* and 469% for the case of *C. proliferus*. The behavior after the autohydrolysis process to 200 °C follows the same pattern of behavior in response to a further degradation of the polymer cellulose (glucan) with temperature.

The yield of extraction in the liquid phase at 180 °C varies between 25.4% for sunflower stalks and 9.3% for *Eucalyptus globulus*, although with similar values for wood materials. The high yields of sunflower stalks are attributable to the high ash content, and equally to the other herbaceous species used (*Arundo donax*). Naturally, the yield of extraction of autohydrolysis process substantially increases to 200 °C between 35.8% for sunflower stalks and 21.8% for *Arundo*

donax, again with very similar results for woody species with values between 29.0% and 23.4%. The results are similar to previous works [23, 24]. The extraction percentage increases in the liquid phase of the process between 180 °C and 200 °C show a distinction between the two non wood materials (4.4 and 10.4%) and wood (14 and 16.2%). It can be concluded with the observation of a higher predisposition to higher yields at elevated temperatures timber materials against the woody tested.

Table 3 shows selected calorific values reported by several authors. In short, softwood and related materials typically have values in the region of 20.0 MJ/kg and hardwood such as that from *Eucalyptus globulus* yields about 18.0 MJ/kg, whereas other deciduous plants (and their residues) give lower values. The gross calorific value for *Leucaena diversifolia* and *Paulownia fortunei*

Table 3 Gross calorific value of varieties of lignocellulosic raw materials.

Raw material	Gross calorific value. (MJ/kg)
Pine Cone	27.35 ²⁵
Wood bark, Gossweilerodendron balsamiferum, Chlorophora excels, Cedrus atlantica, Wheat straw	20.5-20.3 ^{26,27}
Spruce wood, Pinus pinaster, Softwood, Pseudotsuga menziesii, Pinewood	20.1-19.6 ²⁶⁻²⁸
Hazelnut shell, Hazelnut seedcoat, Beech wood, Fraxinus angustifolia, Hymenaea courbaril, Fagus sylvatica, Olive husk, Entandrophragma , cylindricum, Ailanthus wood	19.3-19.0 ^{26,27}
Populus euro-americana, Hardwood, Quercus robur, Castanea sativa, Acer pseudoplatanus, Prunus avium, Salix babilonica	18.8-18.2 ^{26,27}
Corn stover, Tobacco stalk, Eucalyptus globulus, Tobacco leaf, Tea waste, Waste material, Corncob, Flax straw, Soybean stalk	17.8-17.0 ²⁶⁻²⁸
Timothy grass, Barley atraw	16.7-15.7 ²⁶

are somewhat lower than those for softwood and pine, slightly higher than those for eucalyptus and hardwood (see Table 3), and much higher than those for residues of food plants and agricultural crops. This supports the use of the genus *Leucaena* or *Paulownia* as an energy crop, particularly on the grounds of the gross calorific value of its autohydrolysis solid fraction.

The autohydrolysis treatment raised the calorific value of the solid phase by up to 9% with respect to the starting raw material. This can be ascribed to the relative increase in the amount of lignin present in the solid phase as polysaccharides are extracted and to the increased calorific value of lignin relative to cellulose and hemicelluloses. This further increase the intrinsic value of the compounds extracted into the liquor or reduces the energy cost associated with extraction by autohydrolysis.

6. Conclusions

Autohydrolysis processes have been considered interesting in the case of timber species studied compared with herbaceous species with variations in the extraction of the xylan fraction at 180 °C between 19.68% for *Eucalyptus globulus* and 36.79% for *Leucaena diversifolia* and 200 °C between 57.86% for *Paulownia fortunei* and 79.13 for *Chamaecytisus proliferus*.

The exploitation of timber species short rotation tested by direct combustion of solid fraction post-autohydrolysis at 200 °C gives, besides the recovery inherent in the oligomers and

monosaccharides in the liquor, an increase of calorific value on the solid fraction post-autohydrolysis of *Paulownia fortunei* 3.4% and 6.7% in *Leucaena diversifolia*.

In general, all materials show a “more energy” solid fraction from the hydrolysis at 200 °C than solid fraction at 180 °C and raw materials. It is interesting as the potential added economy valorization of the liquid fractions of the hydrolysis. The solid waste recovery presents more energetic profitability.

Acknowledgments

The authors thank to the Spanish Ministry of Education for the FPU grant and thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for the “Ramón y Cajal” and “Juan de la Cierva” contracts. The authors acknowledge Spanish financial support from the CICYT-FEDER (Science and Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government), Project Num. AGL2009-13113.

References

- [1] M. Jefferson, Sustainable energy development: performance and prospects, *Renew Energy* 31 (2006) 571-582.
- [2] J. Sanders, E. Scott, R. Weusthuis, H. Mooibroek, Bio-refinery as the bio-inspired process to bulk chemicals, *Macromol Biosci* 7 (2006) 105-117.
- [3] European Commission, White Book of European Commission for Estrategy and Action Plan in Europe: Energy for the Future, Sources of Renewable Energy, COM, 1997, p. 599.
- [4] Communication from European Commission: Action Plan about Biomass, COM, 2005, p. 628.

- [5] J. Fernández, Los cultivos energéticos, Jornadas sobre cultivos alternativos no alimentarios, Finca de la Orden, Badajoz, 1996, pp. 5-17.
- [6] A. Alfaro, A. Rivera, A. Pérez, R. Yáñez, J.C. García, F. López, Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification, *Bioresource Technol.* 199 (2009) 440-445.
- [7] C.H. Hamelinck, A.P.C. Faaj, Outlook for advanced biofuels, *Energy Policy* 34 (2006) 3268-3283.
- [8] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtrapple, M. Ladisch, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technol.* 92 (2005) 673-686.
- [9] L.C. Duarte, M.P. Esteves, F. Carvalheiro, F. Girio, Biotechnological valorization potential indicator for lignocellulosic materials, *Biotechnol. J.* 2 (2007) 1556-1563.
- [10] M. Wright, R.C. Brown, Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms, *Biofuels Bioprod. Biorefining* 1 (2007) 49-56.
- [11] G. Garrote, H. Domínguez, J.C. Parajó. Mild autohydrolysis: and environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 1101-1109.
- [12] L.E. Wise, M. Murphy, A.A. Daddieco. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses, *Technical Association Papers* 29 (1946) 210-218.
- [13] G. Garrote, H. Domínguez, J.C. Parajó, Kinetic modelling of corn cob autohydrolysis, *Process Biochem* 36 (2001) 571-578.
- [14] M.J. Vázquez, G. Garrote, J.L. Alonso, H. Domínguez, J.C. Parajó, Refining autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligó-saccharides: evaluation of operational strategies, *Bioresource Technol.* 96 (8) (2005) 889-896.
- [15] X.J. Pan, Y. Sano. Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process, *Bioresou. Technol.* 96 (11) (2005) 1256-1263.
- [16] C. Ververis, K. Georghiou, N. Christodoulakis, P. Santas, R. Santas, Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production, *Ind. Crops Products* 19 (3) (2004) 245-254.
- [17] B.A. Bergmann, Five years of Paulownia field trials in North Caroline, *New Forest* 25 (2003) 185-199.
- [18] J.E. Johnson, D.O. Mitchem, R. Kreh, Establishing royal Paulownia on the Virginia Piedmont, *New Forest* 25 (2003) 11-23.
- [19] H. Kalaycioglu, I. Deniz, S. Hiziroglu, Some of the properties of particleboard made from Paulownia, *J Wood Sci.* (2005) 51 (4) 410-414.
- [20] F. López, J.C. García, A. Pérez, M.M. García, M.J. Ferial, R. Tapias, *Leucaena diversifolia* a new raw material for paper production by soda-ethanol pulping process, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 1-9.
- [21] S. Caparrós, M.J. Díaz, J. Ariza, F. López, L. Jiménez, New perspective for Paulownia fortunei valorisation of autohydrolysis and pulping processes, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 741-749.
- [22] P.C. Pinto, D.V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping, *Carbohydr. Polym* 60 (4) (2005) 489-497.
- [23] F. López, M.M. García, R. Yáñez, R. Tapias, M. Fernández, M.J. Díaz, *Leucaena* species valoration for biomass and paper production in one and two year harvest. *Bioresource Technol.* 99 (2008) 4846-4853.
- [24] S. Caparrós, J. Ariza, G. Garrote, F. López, M.J. Díaz, Optimization of Paulownia fortunei autohydrolysis-organosolv pulping as source of xylooligomers and cellulose pulp, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 623-631.
- [25] M. Brebu, S. Ucar, C. Vasile, J. Yanik, Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers, *Fuel* (2010) Article in Press.
- [26] N. Satyanarayan, V. Goud, P.K. Rout, J. Kathlene, K. D. Ajay, Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel, *Renewable Energy* 35 (2010) 1624-1631.
- [27] A. Demirbas, Calculation of higher values of biomass fuels, *Fuel* 76 (1997) 431-434.
- [28] C. Telmo, J. Lousada, N. Moreira, Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood, *Bioresou. Technol.* 101 (11) (2010) 3808-3815.

14. PASTA Y PAPEL

14.1. Publicación V: Obtención y Caracterización de Pasta Celulósica y Papel

Alfaro, A., Rivera, A., Pérez, A., Yáñez, R., García, J.C. y López, F. (2009) Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology* 100, 440-445.

En este estudio se evalúa la valorización integral de dos especies de leguminosas leñosas (*Chamaecytisus proliferus* LF ssp. *Palmensis* y *Leucaena diversifolia*). Las materias primas se sometieron a autohidrólisis bajo condiciones de funcionamiento variables que proporcionaron una fase líquida rica en oligómeros hemicelulosa y una fase sólida que se utiliza para obtener la pasta de celulosa y las hojas de papel. En este caso se utilizó un proceso organosolv para la deslignificación. Las propiedades químicas de ambas especies permiten su explotación integral mediante un tratamiento hidrotérmico antes de su reducción a pasta organosolv con etanol. Los rendimientos de pasta obtenidos son bastante altos (40,3% para *L. diversifolia* y 58,2% para *C. proliferus*) y también lo son las concentraciones de azúcar en los licores obtenidos tras el tratamiento hidrotérmico (16,1 y 20,0 g_{oligómeros} L⁻¹ para *C. proliferus* y *L. diversifolia*, respectivamente). También puede destacarse las cantidades de 1,5 y 1,1 g_{xilosa} L⁻¹ obtenidas para *C. proliferus* y *L. diversifolia*, respectivamente. Las propiedades relacionadas con las propiedades físicas de las hojas de papel obtenidas tras la deslignificación son aceptables: índice de tracción 7,76 y 10,77 kN m kg⁻¹ para *C. proliferus* y *L. diversifolia*, respectivamente, índice kappa 31 y 12,5 para *C. proliferus* y *L. diversifolia*, respectivamente. Estos valores son inferiores a los encontrados para otras materias primas tales como eucalipto, sin embargo, pueden ser mejoradas por refinado mecánico de la pasta.



Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification

A. Alfaro^a, A. Rivera^b, A. Pérez^b, R. Yáñez^b, J.C. García^b, F. López^{b,*}

^aAgroforestry Science Department, Universidad de Huelva, Ctra. Huelva-Palos de la Frontera s/n, 21819 La Rábida, Palos de la Frontera, Huelva, Spain

^bChemical Engineering Department, Facultad de Ciencias Experimentales Campus del Carmen, Universidad de Huelva, Avda. 3 de marzo S/N, 21071 Huelva, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 February 2008

Received in revised form 30 April 2008

Accepted 1 May 2008

Available online 9 August 2008

Keywords:

Leucaena

Chamaecytisus

Autohydrolysis

Pulp

Organosolv

ABSTRACT

Two woody legumes species (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp. *palmensis* and *Leucaena diversifolia*) were evaluated for integrally exploitation. The raw material was subjected to autohydrolysis under variable operating conditions which provided a liquid phase rich in hemicellulose oligomers and a solid phase that was used to obtain cellulose pulp and paper sheets by using organosolv procedures. The chemical properties of both *C. proliferus* and *L. diversifolia* allow their integral exploitation by using a hydrothermal treatment prior to their organosolv pulping with ethanol. The pulp yields obtained are quite high (40.3% for *L. diversifolia* and 58.2% for *C. proliferus*), and so are the sugar concentrations in the liquors from the thermal pretreatment (viz. 16.1 and 20.0 g oligomers/l in *C. proliferus* and *L. diversifolia*, respectively, and 1.5 and 1.1 g xylose/l, respectively, in the two raw materials). The strength-related properties of the paper sheets obtained are acceptable (tensile index 7.76 and 10.77 kN m/kg for *C. proliferus* and *L. diversifolia*, respectively and kappa index 31 and 12.5 for *C. proliferus* and *L. diversifolia*, respectively), but somewhat worse than those provided by other raw materials such as eucalyptus; however, they can be improved by mechanical refining of the pulp.

© 2008 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

The world is experiencing a growing shortage of raw materials which is especially severe in the energy sector and being worsened by the unfavourable environmental impact of a consumerist culture revolving around the exploitation of non-renewable resources. Accomplishing sustainable development and renewability entails finding and using new resources and chemical and consumer products where lignocellulosic biomass constitutes a “necessary” source of raw materials on account of its ubiquity, availability and low polluting power. In fact, lignocellulosic biomass has been widely acknowledged as the largest source of renewable energy available in the world to respond to the decline in fossil fuel sources (Ozcimen and Karaosmanoglu, 2004; Jefferson, 2006; Semelsberger et al., 2007). Processing the whole material rather than only its sugar and amylaceous fractions to obtain ethanol by fermentation, its fibre fractions to produce cellulose pulp and some residual fractions or all for burning is the only way of exploiting the whole potential of such an abundant resource (Kim and Dale, 2004).

The alternative to integral exploitation of lignocellulosic biomass in a single process (usually of the thermal type) inevitably involves its fractionation; this is hindered by the inability to separate

its main components without degrading the chemical structure of some. Extensive research in this field has focussed on a variety of highly specific issues and hindered systematic, comprehensive compilation of available fractionation methods. In dealing with such methods, Rijkens (1984) discriminates between those based on delignification (i.e. the solubilization of lignin) and those relying on hydrolysis (i.e. the solubilization of polysaccharides). This was the origin of the “lignocellulosic material biorefinery” concept as the source of a wide range of products by analogy with the “oil refinery” concept. Although a number of refining schemes have been tested at the laboratory or pilot plant scale, none has to date been implemented on a commercial scale (Kamm and Kamm, 2004; Lynd et al., 1999).

Using biomass from forest or agrarian “crops” to extract energy or chemical products provides environmental advantages. Also, using resprouting plants and harvesting their aerial portion only – thus leaving roots and shoots intact – reduces the need for machine tillage – and hence energy use – for as long as the plants retain their regrowing ability. Thus, soil degradation has been described as an important problem in Europe: 12% of total European land area has been affected by water erosion and 4% by wind erosion (Ananda and Herat, 2003). Leguminous species helping to the recovery of already degraded grounds because biological nitrogen fixing that happens while symbiosis between bacteria and plants is the main way of having nitrogen in the biosphere. Woody legumes can prevent erosion, increase soil fertility and facilitate

* Corresponding author. Tel.: +34 959 21 99 88; fax: +34 959 21 99 83.

E-mail address: baldoavin@uhu.es (F. López).

the establishment and growth of other plant species (Cross and Schlesinger, 1999; Rodríguez-Echevarría et al., 2003).

Under this perspective, the use of *Chamaecytisus proliferus* and *Leucaena diversifolia* in soil restoration has been studied in several countries (Vanlauwe et al., 1998; Sharma et al., 1998; Santana et al., 2003), like protection to face the wind and erosion control (Wills et al., 1998), to improve salinity soils (Eastham et al., 1993), to increase the fertility of the soil by nitrogen fixation or contribution of nutrients (McKenzie et al., 2001; Unkovich et al., 2000) and to grow on poor soils (Rout et al., 1999; Ma et al., 2003).

In addition, lignocellulosic materials can be used to extract fermentable substrates from oligosaccharides, xilooligosaccharides, chemical product such as lignin of furfural, paper and pulp, compost or even energy.

Lignocellulosic raw materials are abundant and renewable. In fact, an estimated 10–50 billion ton dry matter of this type is produced each year in the world (Claassen et al., 1999; Galbe and Zacchi, 2002).

Two woody legumes species (*C. proliferus* L.F. ssp. *palmensis* and *L. diversifolia*) were evaluated for integrally exploitation. The raw material was subjected to autohydrolysis under variable operating conditions which provided a liquid phase rich in hemicellulose oligomers and a solid phase that was used to obtain cellulose pulp and paper sheets by using organosolv procedures.

2. Experimental

2.1. Raw material

The raw material used, which was prepared in accordance with TAPPI T-257, was analysed for the following parameters: 1% NaOH solubles (TAPPI T-212), ethanol–benzene extractives (TAPPI T-204), holocellulose (Wise et al., 1946) and ash (TAPPI T-211). In addition, the cellulose and hemicellulose composition of the material, in the form of glucan, xylan, araban and acetyl groups, was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). To this end, portions of the homogenized wood lot were subjected to quantitative acid hydrolysis with 72% sulphuric acid (TAPPIT-249-em-85). The solid residue after hydrolysis was recovered by filtration and considered as Klason lignin. The monosaccharides and acetic acid contained in hydrolysates were determined by HPLC in order to estimate (after corrections for stoichiometry and sugar decomposition) the contents of samples in cellulose (as glucan), hemicelluloses (xylan), and acetyl groups.

2.2. Hydrothermal treatment

C. proliferus and *L. diversifolia* wood trimmings samples were milled to pass a 8 mm screen, since no diffusional limitations were observed for this particle size in preliminary studies.

The hydrothermal treatment involved non-isothermal hydrolysis in a Biometa high-pressure batch reactor furnished with a heating body. Treatments were done by using the highest heating rate; once the desired temperature level was reached, heating was stopped and the reactor cooled by circulating cold water through an internal coil in order to obtain results similar to those of isothermal processes but in a shorter time. *C. proliferus* was heated at 185 °C and *L. diversifolia* at 195 °C. These temperatures were intended to provide a high proportion of hemicellulose oligomers in the residual liquors of the pretreatment without damaging cellulose fibres in the material in order to avoid excessively diminishing the strength of the resulting paper sheets. Sheets from untreated *L. diversifolia* were found to be stronger than sheets from untreated *C. proliferus*. This allowed a temperature 10 °C higher to be adopted for the latter. Also, the oligomer concentrations in the

liquors were found to grow faster at high temperatures in *C. proliferus* than in *L. diversifolia*. Therefore, specific sugar levels in the liquor can be obtained by using lower pretreatment temperatures with *C. proliferus* than with *L. diversifolia*.

The solid/liquid ratio was fixed at 1/6.5 oven-dry raw material/kg water, which is the lowest level found to ensure homogeneous mixing in practice.

After treatment, solid residues were recovered by filtration and washed with water and liquor was filtered through membranes of 0.45 µm pore size and used for direct HPLC determination of oligosaccharides, monosaccharides (glucose, xylose and arabinose), furfural, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and acetic acid.

2.3. Pulp and papermaking procedures

Cellulose pulp was obtained in the same reactor used in the hydrothermal pretreatment.

The operating conditions for *Chamaecytisus proliferus* were the optimum conditions found in previous work (Díaz et al., 2004; López et al., 2004): 175 °C, 60%-v ethanol, 90 min: solid/liquid ratio: 1/10; Those for *L. diversifolia* were as follows: 185 °C, 30%-v ethanol, 21%-w sodium hydroxide, 0.5%-w anthraquinone; 60 min; solid/liquid ratio: 1/8 (on a dry weight basis) (López et al., 2008; Díaz et al., 2007).

Following cooking, the pulp was separated from the liquor and disintegrated, without damaging the fibers, during 3 min (2500 rpm), washed on a sieve of 0.16 mm mesh, defibered and passed through a Strainer filter (0.4 mm mesh) in order to isolate the uncooked material.

Pulp was prepared for paper making in accordance with UNE 57-026 and sheets were obtained by using an ENJO F-39 sheet former according to UNE 57-042-91.

Pulp characterization experiments involved the following parameters: pulp yield (TAPPI T-257), kappa number (TAPPI T-236), viscosity (UNE 57-025), and the following strength-related parameters: tensile index (UNE 57-055-79 and UNE 57-028), Burst index (UNE 57-055-79 and UNE 57-058) and tear index (UNE 57-055-79 and UNE 57-033).

3. Results and discussion

3.1. Chemical properties of the raw materials

Table 1 shows the chemical composition of various raw materials used to produce cellulose pulp including those employed in this work. Eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) was used as reference by virtue of its being among the most widely used species for cellulose pulp and paper making.

Except for wheat straw, (Pan and Sano, 2005) all raw materials contain less glucan than eucalyptus (Garrote et al, 2003), (from 15.6% less in *Miscanthus sinensis* (Verweris et al, 2004) to 27.8% in sunflower stalks), (Caparrós et al, 2006). *C. proliferus* and *L. diversifolia* have quite similar glucan contents (38.9% and 39.5%, respectively, which are 16.9% and 18.9% lower, respectively, than that of eucalyptus).

Hydrothermal treatments help solubilize extracts and facilitate access to raw materials by delignification reagents. Grass species contain increased proportions of ethanol–benzene extractives (especially *Arundo donax*, with 9.1%); by contrast, *C. proliferus* contains 2.3% and *L. diversifolia* 1.7% (vs. 1.2% in eucalyptus). *C. proliferus* has a lower lignin content than have *L. diversifolia* and eucalyptus. Although the susceptibility to delignification depends on the content and structural characteristics of lignin (syringyl and guayacyl units), it should be easier to delignify than these two species. In fact, the lignin contents of *C. proliferus* and *L. diver-*

Table 1
Chemical composition of *Chamaecytisus proliferus* and other lignocellulosic materials^a

	<i>Chamaecytisus proliferus</i>	<i>Leucaena diversifolia</i>	<i>Eucalyptus</i> ^a	Wheat straw ^b	<i>Miscanthus sinensis</i> ^c	<i>Arundo donax</i> ^d
NaOH 1% solubles	21.2	15.9	12.4	–	–	–
Ethanol extractives (%)	2.3	1.7	1.2	5.3	4.2	9.1
Ash (%)	0.7	–	0.6	9.6	2.0	3.0
Glucan (%)	38.9	38.0	46.8	55.4	39.5	34.8
Klason lignin (%)	19.8	24.8	22.9	–	–	23.0
Holocellulose (%)	80.3	65.8	66.9	76.2	69.4	64.5
Xylan (%)	19.9	15.7	16.6	34.6	19.0	19.4
Araban (%)	0.6	1.5	0.5	5.6	1.8	1.5
Acetyl groups (%)	4.4	3.3	3.5	–	–	3.4
Others (%)	12.5	–	10.1	–	–	–

^a Percentages relative to raw material (100 kg dry matter).

^a Garrote et al. (2003).

^b Pan and Sano (2005).

^c Ververis et al. (2004).

^d Caparros et al. (2006).

sifolia are 13.5% lower and 8.3% higher, respectively than that of eucalyptus.

Worth special note is the increased hemicellulose content of *C. proliferus* (41.4%, calculated as the difference between the holocellulose and glucan contents) relative to all other materials including eucalyptus (20.1%). This difference could be ascribed to other hemicellulosic compounds or 1% NaOH solubles substances. *C. proliferus* with bark has been used in this study, but López et al. (2004) reported that the bark chemical characterization show high 1% NaOH solubles (63.4%). The hemicellulose content of *L. diversifolia*, 27.8%, is similar to those of *Miscanthus sinensis* and *Arundo donax*.

Specially important among hemicellulose heteropolymers is xylan, which is especially abundant in wheat straw (34.6%). The xylan contents of *C. proliferus* and *L. diversifolia* are 19.9% higher and 5.7% lower, respectively, than that of eucalyptus.

As regards pentoses, araban is present in similar proportions in *C. proliferus* and eucalyptus (0.63% and 0.54%, respectively), but in substantially higher levels in *L. diversifolia* (1.46%).

Hydrothermal treatments cause the dissolution of hemicellulose polysaccharides. The effect is strengthened by the release of acetyl groups from hemicelluloses raising the acidity of the medium (Önnerud and Gellerstedt, 2003). The contents in acetyl groups of *C. proliferus* and *L. diversifolia* are 25.8% higher and 5.44% lower, respectively, than that of eucalyptus.

3.2. Hydrothermal treatment

As can be seen from Table 2, using low temperatures (165–175 °C) in the hydrothermal treatment resulted in the presence of increased amounts of oligomers in the liquors from *L. diversifolia* (4.18–8.29 g/l) relative to *Chamaecytisus proliferus* (3.3–5.7 g/l). The opposite effect, however, was observed at high temperatures;

thus, the tagasaste liquors obtained at 185–195 °C contained oligomer concentrations of 16.1–23.4 g/l vs. 15.37–20.02 g/l for *L. diversifolia*. One should bear in mind that *C. proliferus* contains a 48.6% higher proportion of hemicelluloses, which this suggest that *L. diversifolia* can be readily attacked at low temperatures. This is consistent with the amounts of polymer in the raw material converted into sugars in the process, which was 1.5–2.6 times greater for *L. diversifolia* than for *C. proliferus* over the studied temperature range (see Table 3).

The greatest increase in oligomer concentration in solution for *C. proliferus* occurred from 175 to 185 °C, where it grew nearly three times. *L. diversifolia* exhibited no comparable variation and exhibited the greatest changes over the temperature range 165–185 °C.

The autohydrolysis of eucalyptus at 181 °C (Garrote and Parajó, 2002) converts 8.7% of the raw material into dissolved oligomers (Table 4); such a proportion falls within the ranges for *C. proliferus* (3.3–9.4%) and *L. diversifolia* (6.63–12.3%) at temperatures from 175 to 185 °C.

The oligosaccharide and xylose contents of the liquors from a hydrothermal treatment are important with a view to their exploitation. The amount of xylose in *C. proliferus* liquors is 2.2–3 times greater than that in *L. diversifolia* liquors. The polymer (xylan) fraction providing the sugars is at most 3.2–8.3% in *C. proliferus* and 1.7–5.03% in *L. diversifolia*.

The amount of polymer that is dissolved at temperatures of 175–185 °C in *C. proliferus* is strongly temperature-dependent, whereas that of xylan is not. Thus, raising the temperature from 175 to 185 °C causes only 21.2% of the original polymer in *C. proliferus* to be dissolved; by contrast, roughly 60% of xylan in *L. diversifolia* is degraded to xylose from 175 to 185 °C.

Table 2
Concentrations of sugars and various other substances in the liquors from the hydrothermal treatment

	Concentration (g/L)							
	<i>Chamaecytisus proliferus</i>				<i>Leucaena diversifolia</i>			
Hydrothermal temperatures (°C)	165	175	185	195	165	175	185	195
Oligomers ^a	3.3	5.7	16.1	23.4	4.2	8.3	15.4	20.0
Glucose	1.5	1.9	1.8	2.1	2.4	2.4	2.4	2.4
Xylose	1.1	1.3	1.5	2.8	0.4	0.4	0.7	1.1
Arabinose	0.2	0.4	0.7	1.0	–	0.2	0.3	0.4
Acetic acid	0.4	0.5	0.8	1.7	0.3	0.4	0.6	1.1
HMF ^b	0.0	0.0	0.0	0.1	–	–	–	–
Furfural	0.0	0.0	0.0	0.2	–	–	–	–

^a Expressed as xylose equivalents.

^b HMF: Hidroximetilfurfural.

Table 3

Oligomer and monomer concentration of the hydrothermal treatment liquors relative to those in each polymer fraction in the dry raw material

	Percentage (%)							
	<i>Chamaecytisus proliferus</i>				<i>Leucaena diversifolia</i>			
Hydrothermal temperatures (°C)	165	175	185	195	165	175	185	195
Oligomers ^a	9.6	16.6	47.4	69.8	21.3	42.3	78.5	102.3
Glucose	2.3	2.8	2.7	3.2	4.5	4.5	4.5	4.5
Xylose	3.2	3.7	4.5	8.3	1.7	2.0	3.1	5.0
Arabinose	23.0	32.9	62.6	97.3		7.3	13.6	17.5
Acetic acid	3.9	5.0	8.7	18.9	6.5	8.2	13.6	23.0
HMF	0.0	0.0	0.1	0.2				
Furfural	0.0	0.1	0.1	0.8				

^a Expressed as xylose equivalents.**Table 4**

Oligomer and monomer contents in the liquid phase relative to dry raw material as compared with those of eucalyptus

	Percentage (%)								
	<i>Chamaecytisus proliferus</i>				<i>Eucalyptus</i> ^a	<i>Leucaena diversifolia</i>			
Hydrothermal temperature (°C)	165	175	185	195	181	165	175	185	195
Oligomers	1.9	3.3	9.4	13.9	8.7	3.3	6.6	12.3	16.0
Glucose	0.9	1.1	1.1	1.2	0.2	1.9	1.9	1.9	1.9
Xylose	0.6	0.7	0.9	1.7	1.0	0.3	0.3	0.5	0.9
Arabinose	0.1	0.2	0.4	0.6	–		0.1	0.2	0.3
Acetic acid	0.2	0.2	0.4	0.8	0.2	0.2	0.3	0.5	0.9
HMF	0.0	0.0	0.0	0.1	–				
Furfural	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1				

^a These results are from Garrote et al., 2003. The temperature and liquid/solid ratio are 181 °C and 6/1 respectively. The liquid/ratio for *chamaecytisus* and *leucaena* is 6.5/1 (Section 2.2 Hydrothermal treatment).

^a Garrote et al. 2003.

Hydrothermal treatment at 181 °C converts 1% of eucalyptus material into xylose in the liquor (Table 4); this fraction is 11.1–42.9% greater than that for *C. proliferus* and 194.1–85.19% greater than that for *L. diversifolia*, both over the temperature range 175–185 °C.

Although the amount of sugars in solution should be as high as possible, degradation of cellulose (as glucan) in the raw material should be avoided as far as possible in order to obtain pulp of acceptable properties. While the glucan contents of *C. proliferus* and *L. diversifolia* are very similar, the fraction of polymer degraded by the hydrothermal treatment is much higher in *L. diversifolia* than in *C. proliferus* at any temperature, as confirmed by the increased glucose content of the liquors from *L. diversifolia* (2.38–2.43 g/l) relative to *C. proliferus* (1.5–2.1 g/l), although glucose partly generated from hemicellulosic polymers could be partially explain the difference. Also, degradation starts at lower temperatures in *L. diversifolia*: at 165 °C, the glucose content of the liquors is 62% higher than in the *Chamaecytisus proliferus* liquors; above that temperature, the difference ranges from 13.3% at 195 °C to 35% at 185 °C. The fraction of glucan dissolved by the hydrothermal treat-

ment is virtually twice as high in *L. diversifolia* than in *C. proliferus* (Table 3).

The cellulose in eucalyptus is less readily attacked by cooking in water; in fact, only 0.2% of raw material is converted into glucose at 181 °C, vs. 1.1% in *C. proliferus* and 1.94% in *L. diversifolia* (Table 4); these data suggest that the cellulose in *L. diversifolia* is the most easily degraded by a hydrothermal treatment.

At 195 °C, all araban present in *Chamaecytisus proliferus* is converted into sugars (arabinose); however, because the proportion of araban in the raw material is very low (0.63%), the maximum concentration of arabinose in the liquor is only 1 g/l, which is 2.7 times lower than that for *L. diversifolia*.

Acetyl groups in *L. diversifolia* are more easily released than those in *C. proliferus* judging from the proportions of polymer that are dissolved in the two (6.5–21.01% vs. 3.9–18.9%). However, the concentration of acetic acid in the liquors is higher for *C. proliferus* (0.4–1.7 g/l) than for *L. diversifolia* (0.3–1.07 g/l), which is consistent with the fact that the content in acetyl groups of *C. proliferus* is 33% higher.

Table 5Comparison of the results obtained in the organosolv pulping of *Chamaecytisus proliferus* and *Leucaena diversifolia* subjected to hydrothermal treatment and no pretreatment with those for eucalyptus pulp

	<i>Chamaecytisus proliferus</i>		<i>Leucaena diversifolia</i>		Eucalyptus (Garrote, 2003) With hydrothermal pretreatment
	With hydrothermal pretreatment	Without hydrothermal pretreatment	With hydrothermal pretreatment	Without hydrothermal pretreatment	
Hydrothermal treatment temperature (°C)	185		195		181
Yield (%)	58.2	42.6	40.3	39.7	69.6
Kappa number	31.0	66.0	12.5	16.1	75.5
Viscosity (ml/g)	770	1056	303	486	702
Tensile index (kN m/kg)	4.45	7.76	3.72	10.77	22.6
Burst index (MPa m ² /kg)	0.06	0.28	0.28	0.32	0.68
Tear index (N m ² /kg)	4.10	4.54	1.60	1.97	5.70

3.3. Properties of the pulp and paper sheets

The pulp yields obtained following autohydrolysis (Table 5) were quite high (58.2% for *C. proliferus* and 40.3% for *L. diversifolia*) if one considers that they were the result of two reactions. Such yields are 16.4% and 42.1%, respectively, lower than those previously obtained for eucalyptus under similar conditions (Garrote et al., 2003).

Interestingly, the overall yield of the autohydrolysis ethanol pulping process exceeds that obtained with ethanol cooking alone. This is especially so with *C. proliferus*, where the pulp yield obtained with the hydrothermal treatment is 58.2%, whereas that obtained with no pretreatment is only 42.6%. The respective yields for *L. diversifolia* are 40.3% and 39.7%, respectively. This may be the result of the hydrothermal treatment dissolving hemicelluloses acting as binders between lignin and cellulose, and the material being more readily accessible by the reagents as a result; as a consequence, the amount of uncooked material is smaller and the yield higher. Similar results in this respect were previously obtained by other authors; while an increased dissolution of hemicelluloses and lignin should decrease pulp yield, a hydrolysis pretreatment occasionally reduces cellulose losses, with little effect on pulp yield.

L. diversifolia exhibits the smallest kappa number by effect of the presence of soda in its cooking liquors and the high temperature of its hydrothermal treatment. The kappa numbers for the studied materials are smaller than those for eucalyptus, possibly as a result of differences in the way the pulp was washed after cooking. The relatively low values for kappa number could be involved with high contents in cellulose. Moreover, the disintegrated/wash procedure has been adequate for preventing the recondensation and precipitation of lignin.

Hydrothermally treated *C. proliferus* provides pulp of similar viscosity to that of eucalyptus pulp (Garrote et al., 2003).

Table 5 shows the strength-related properties of paper sheets from *C. proliferus* and *L. diversifolia* pulp obtained by ethanol cooking with and without a hydrothermal pretreatment. As expected, the pretreatment decreases the strength of the resulting properties.

The strength of the paper sheets obtained with no pretreatment is higher in *L. diversifolia* than in *C. proliferus*; by exception, the tear index is higher in *C. proliferus* (4.54 vs. 1.97 N m²/g). The tensile index and burst index of the *L. diversifolia* sheets are 38.8% and 14.3% higher, respectively, than those of the *C. proliferus* sheets. The pretreatment diminishes the strength of the paper sheets more markedly in *L. diversifolia* than in *C. proliferus* – by exception, the burst index is reduced four times more in the latter. The tensile index of the *C. proliferus* and *L. diversifolia* sheets is 1.7 and 2.9 times higher, respectively, with pretreatment. The difference in tear index between including and excluding the hydrothermal pretreatment in the process is less marked, however: 4.1 vs 4.54 N m²/kg in *C. proliferus*, and 1.60 vs. 1.97 N m²/kg in *L. diversifolia*.

4. Conclusions

The chemical properties of both *C. proliferus* and *L. diversifolia* allow their integral exploitation by using a hydrothermal treatment prior to their organosolv pulping with ethanol.

The pulp yields obtained are quite high (40.3% for *L. diversifolia* and 58.2% for *C. proliferus*), and so are the sugar concentrations in the liquors from the thermal pretreatment (viz. 16.1 and 20.0 g oligomers/l in *C. proliferus* and *L. diversifolia*, respectively, and 1.5 and 1.1 g xylose/l, respectively, in the two raw materials).

The strength-related properties of the paper sheets obtained are acceptable, but some what worse than those provided by other raw

materials such as eucalyptus; however, they can be improved by mechanical refining of the pulp.

The hydrothermal treatment of *C. proliferus* at lower temperatures (185 vs. 195 °C for *L. diversifolia*) results in increased pulp yields and in stronger paper sheets. Also, its increased content in hemicelluloses makes it more suitable for the intended use. In addition, cellulose is less markedly degraded in *C. proliferus* than in *L. diversifolia* at the temperatures of the hydrothermal treatment studied.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the ENCE, S.A. (San Juan del Puerto factory, Huelva, Spain) and the CICYT-FEDER (Science and Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government – European Regional Development Fund), project number CTQ2006-10329/PPQ and to the Ramón y Cajal programme (Spain's Ministry of Education and Science) for additional funding.

References

- Ananda, J., Herat, G., 2003. Soil erosion in developing countries: a socio-economic appraisal. *Journal of Environmental Management* 68, 343–353.
- Caparrós, S., Ariza, J., Hernanz, D., Díaz, J.M., 2006. *Arundo donax* L. Valorization under hydrothermal and pulp processing. *Industrial Engineering Chemistry Research* 45, 2940–2948.
- Claassen, P., Van Lier, J.B., Contreras, A., Van Niel, E., Sijtsma, L., Stams, A., de Vriess, S.S., Weusthuis, R.A., 1999. Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. *Applied Microbiology and Biotechnology* 52, 741–755.
- Cross, A.F., Schlesinger, W.H., 1999. Plant regulation of soil nutrient distribution in the northern Chihuahuan desert. *Plant Ecology* 145 (1), 11–25.
- Díaz, M.J., Alfaro, A., García, M.M., Eugenio, M.E., Ariza, J., López, F., 2004. Ethanol pulping from Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp. *palmensis*). A new promising source for cellulose pulp. *Industrial Engineering Chemistry Research* 43, 1875–1881.
- Díaz, M.J., García, M.M., Eugenio, M.E., Tapias, R., Fernández, M., López, F., 2007. Variations in fiber length and some pulp chemical properties of *Leucaena* varieties. *Industrial Crops and Products* 26, 142–150.
- Eastham, J., Scott, P.R., Steckis, R.A., 1993. Evaluation of *Eucalyptus camaldulensis* (river gum) and *Chamaecytisus proliferus* (tagasaste) for salinity control agroforestry. *Land Degradation and Rehabilitation* 4 (3), 113–122.
- Galbe, M., Zacchi, G., 2002. A review of the production of ethanol from softwood. *Applied Microbiology and Biotechnology* 59, 618–628.
- Garrote, G., Parajó, J.C., 2002. Non-isothermal autohydrolysis of eucalyptus wood. *Wood Science and Technology* 36, 111–123.
- Garrote, G., Eugenio, M.E., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F., 2003. Hydrothermal and pulp processing of eucalyptus. *Bioresource Technology* 88 (1), 61–68.
- Jefferson, M., 2006. Sustainable energy development: performance and prospects. *Renew Energy* 31, 571–582.
- Kamm, B., Kamm, M., 2004. Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology* 64, 137–145.
- Kim, S., Dale, B.E., 2004. Global potential bioethanol production from wasted crops and crops residues. *Biomass and Bioenergy* 26, 361–375.
- López, F., Alfaro, A., García, M.M., Díaz, M.J., Calero, A.M., Ariza, J., 2004. Pulp and paper from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp. *palmensis*). *Chemical Engineering Research and Design* 82 (A8), 1029–1036.
- López, F., García, M.M., Yáñez, R., Tapias, R., Fernández, M., Díaz, M.J., 2008. *Leucaena* species valoration for biomass and paper production in 1 and 2 year harvest. *Bioresource Technology* 99, 4846–4853.
- Lynd, L.R., Wyman, C.E., Gerngross, T.U., 1999. Biocommodity engineering. *Biotechnology Progress* 15, 777–793.
- Ma, Y., Dickinson, N.M., Wong, M.H., 2003. Interactions between earthworms, trees, soil nutrition and metal mobility in amended Pb/Zn mine tailings from Guangdong, China. *Soil Biology and Biochemistry* 35 (10), 1369–1379.
- McKenzie, B.A., Hill, G.D., Ganeshan, V., Yamoah, E., Andrews, M.E., Humphry, D.R., 2001. The role of legumes in improving nitrogen availability, soil fertility and growth in the following crop. *Aspects of Applied Biology* 63 (2001), 53–60.
- Önnerud, H., Gellerstedt, G., 2003. Inhomogeneities in the chemical structure of hardwood lignins. *Holzforschung* 57 (3), 255–265.
- Ozcimen, D., Karaosmanoglu, F., 2004. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renew Energy* 29, 779–787.
- Pan, X., Sano, Y., 2005. Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process. *Bioresource Technology* 96 (11), 1256–1263.
- Rijkens, B.A., 1984. Hydrolyses processes for lignocellulosic material. In: CECD Workshop Cellulose Programme. Brunschweig.
- Rodríguez-Echevarría, S., Pérez-Fernández, M.A., Vlaar, S., 2003. Analysis of the legume–rhizobia symbiosis in shrubs from central westerns Spain. *Journal of Applied Microbiology* 95 (6), 1367–1374.

- Rout, G.R., Samantaray, S., Das, P., 1999. Chromium, nickel and zinc tolerance in *Leucaena leucocephala* (K8). *Sivae Genetica* 48, 3–4.
- Santana, R.R., Martínez, G., Macchiavelli, R., 2003. Potential of trees, grasses and turf legumes for restoring eroded soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34 (15–16), 2149–2162.
- Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L., 2007. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources* 156, 497–511.
- Sharma, N.K., Singh, P.N., Tyagi, P.C., Mohan, S.C., 1998. Effect of *Leucaena* mulch on soil–water use and wheat yield. *Agricultural Water Management* 35 (3), 191–200.
- Unkovich, M.J., Pate, J.S., Lefroy, E.C., Arthur, D.J., 2000. Nitrogen isotope fractionation in the fodder tree legume tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) and assessment of N₂ fixation inputs in deep sandy soils of Western Australia. *Australian Journal of Plant Physiology* 27 (10), 921–929.
- Vanlauwe, B., Sanginga, N., Merckx, R., 1998. Recovery of *Leucaena* and *Dactyloctenium* residue 15 N in alley cropping systems. *Soil Science American Journal* 62, 454–460.
- Ververis, C., Georghiou, K., Christodoulakis, N., Santas, P., Santas, R., 2004. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products* 19 (3), 245–254.
- Wills, B.J., Begg, J.S.C., Sheppard, J.S.S., 1998. *Dorycnium* and other Mediterranean species – their use for forage and soil conservation in semi-arid environments in New Zealand. In: *Association Francaise pour la Production Fourragere*, Centre National de Recherche Agronomique, Nice, Francia.
- Wise, L.E., Marphy, M., D'Adieco, A., 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal* 122 (2), 35.

14.2. RESULTADOS DE TRABAJOS POSTERIORES A LAS PUBLICACIONES:

Debido a que el papel obtenido en la Sección 14.1, no presenta condiciones de calidad adecuadas para su producción, se continuó la investigación, con el mismo objetivo inicial, modificando los parámetros para obtener menor cantidad de azúcares (autohidrólisis más suave) pero con una mayor calidad del producto sólido final. Con lo cual este puede soportar un mayor grado de refinado y calidad en el papel obtenido. En la presente sección, se presentan los resultados obtenidos de dicha modificación. El tratamiento utilizado está representado en la figura IV.1

El papel obtenido presenta mejores resultados debido a que la extracción realizada no es tan fuerte como en el procedimiento anterior. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla IV:4 y Figura IV.1. Se puede observar que con la autohidrólisis se incrementa la resistencia al desgarro, al estallido y a la tracción, presentando mejores resultados que los realizados sin el pretratamiento, así como también estos valores están influenciados por el aumento en el grado de refinado.

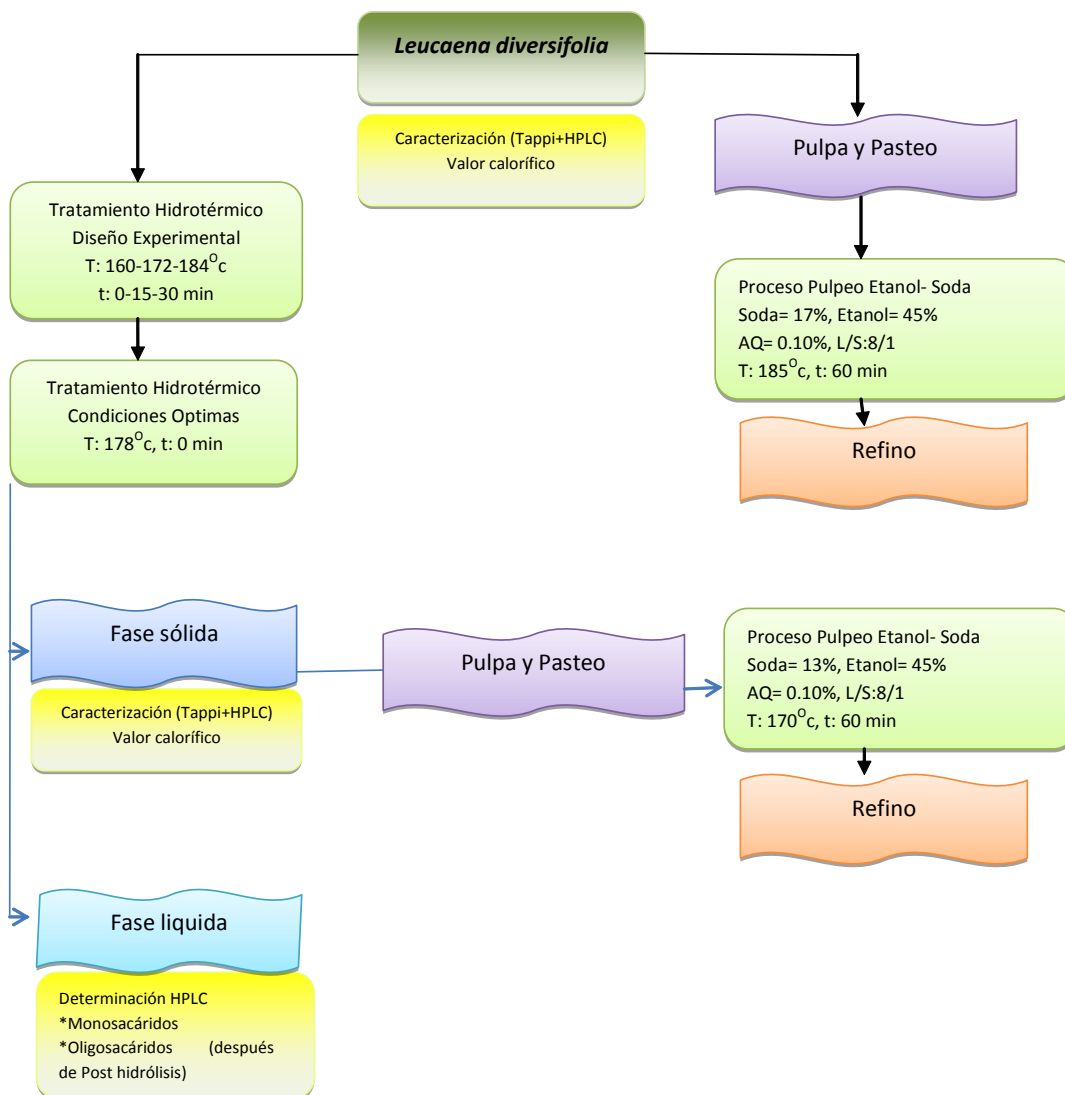


Figura IV.1 Nuevo Tratamiento Utilizado
(AQ:Concentración de Antraquinona, T:Temperatura, t:tiempo)

Tabla IV.4. Comparación del Papel Obtenido con y sin Autodrólisis

Materia Prima	°SR	Indice de Desgarro (N·m ² /kg)	Indice de Estallido (MPa m ² /kg)	Indice de Tracción (KN m/kg)	Porosidad s/100 cc
<i>L. Diversifolia</i> sin Autohidrólisis	12	0.3	0.5	14.9	< 1
	20	1.3	1.0	21.8	< 1
	35	1.7	1.9	33.3	4
	50	1.8	2.1	36.1	17
<i>L. Diversifolia</i> con Previo Autohidrólisis	11	0.2	0.2	14.3	< 1
	21	1.6	1.4	29.5	3
	38	2.7	2.4	40.7	12
	45	2.4	2.6	40.0	30

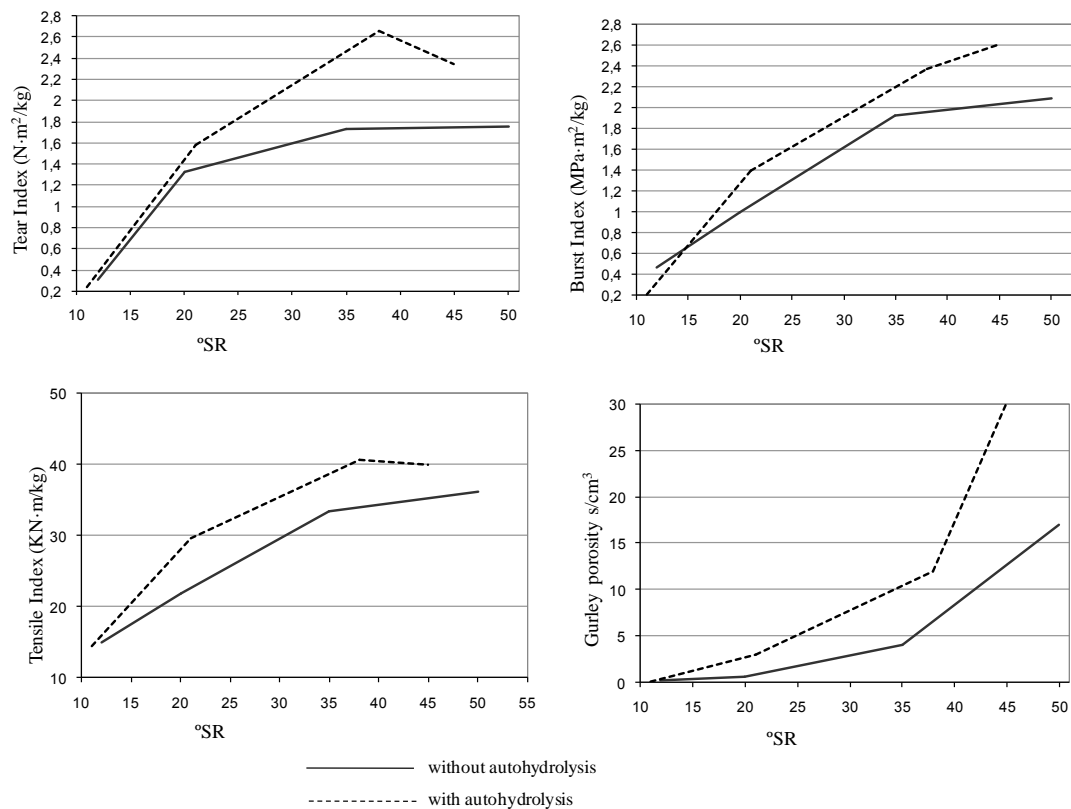


Figure IV.1 Papel Obtenido con y sin Autodrólisis

15.OTRAS PUBLICACIONES:

Feria, M.J., López, F., García, J.C., Pérez, A., Zamudio, M.A.M., Rivera, A. Autohydrolysis of *Leucaena leucocephala*: Study optimizing for saccharides production. XI European Workshop on Lignocellulosic and Pulp. Hamburgo, Alemania. 2010. Proceedings Book.

AUTOHYDROLYSIS OF LEUCAENA LEUCOCEPHALA: STUDY OPTIMIZING FOR SACCHARIDES PRODUCTION

M.J. Feria, F. López, J.C. García, A. Pérez, M.A.M. Zamudio, A. Rivera
Department of Chemical Engineering, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus of Carmen, Av. 3 de marzo s/n, 21071 Huelva, Spain. Tel. + 34 959 219 988.
E-mail: baldovin@ uhu.es

ABSTRACT

The integral use of *L. leucocephala* was studied as raw material for biomass production by optimizing operation conditions in autohydrolysis. For that, hydrothermal treatment at temperature between 160 °C and 184 °C, operation time between 0 min and 30 min and a rate liquid/solid 8/1 was carried out. For optimization study of autohydrolysis process and experimental desing of central composition was applied. The influence of the independents variables: temperature and time on the dependents variables: glucose, xylose and xylooligomers contents in autohydrolysis liquors of *L. leucocephala* were studied.

L. leucocephala is a suitable raw material for pulp and papermaking and the obtaining of oligosaccharides by autohydrolysis. The holocellulose, lignin and glucan contents were 70.57, 23.7, 37.21 and the gross calorific value was 18.94 MJ/kg similar of calorific value of *Eucaliptus globulus*.

A valuable liquid phase could be obtained from autohydrolysis process of *L. Leucocephala*. The optimum processing conditions (viz. temperatures of 160–184 °C and operating times of 0–30 min) provided an acceptable yield (81.6%), and high xylose and xylo-oligomer contents in the liquid phase (4.47 and 28.95%, respectively, of the amounts present in the starting raw material when operating at 172 °C for 22.5 min). In addition, such conditions reduced the glucose content of the liquid phase to 2.21% of that present in the raw material while largely preserving the integrity of cellulose fibres.

I. INTRODUCTION

The fractionation of lignocellulosic materials could be considered towards the concept of “biorefinery”, with an important focus on obtaining a wide range of valuable products as: cellulose pulp and paper, energy, bioethanol and chemicals products. It is difficult to break up the main component of the biomass without degrading its chemical structure. The main breaks up of the material are based in chemical, enzymatic or fermentation process. These processes must be economical, environmental and energetic suitable. Technological advances in the last years and new processes for fractionation and separation of lignocellulosic materials advised the use of chemical process as autohydrolysis. Autohydrolysis is a friendly environmental process because only water was used as chemical reagent. Autohydrolysis is a process of solubilization of hemicelluloses [1].

The objective of this work is the integral use of *L. leucocephala* as raw material for biomass production by optimizing operation conditions in autohydrolysis. For that, hydrothermal treatment at temperature between 160 °C and 184 °C, operation time between 0 min and 30 min and a rate liquid/solid 8/1 was carried out. For optimization study of autohydrolysis process and experimental desing of central composition was applied. The influence of the independents variables: temperature and time on the dependents variables: glucose, xylose and xylooligomers contents in autohydrolysis liquors of *L. leucocephala* were studied.

Leucaena genus is showed as specie vegetal of high biomass production in short rotation cultures (between 1 and 3 years). Heating superior values (HSV) of *L. Leucocephala* (4529.7cal/g) were higher or similar than specie of reference like eucalyptus (4491.4 cal/g). Moreover, a increase of 3.7 % in HSV at volume constant of solid fraction posthydrolysis at 200°C of *L. Leucocephala* was observed to respect the HSV at volume constant of raw material. On the other hand, the liquids fractions after autohydrolysis show an important extraction of monomeric sugars and oligosaccharides at relatively low temperatures, thereby, it would restrict degradation of cellulose fiber own from autohydrolysis and it would allow its use for the manufacture of cellulose pulp and paper [2].

II. EXPERIMENTAL

Raw Materials

Plant was obtained from seed, *L. leucocephala* var. K366 was used in this experiment. These plants were grown in La Rábida (Huelva, south-western Spain). Field experiments were carried out in two plots with a complete randomized block design with 4 replicates per provenance. Any fertilization was not added to plots. The soil at the experimental site was sandy loamy with a pH of 6–8 and having moderate to substantial depth. The sample, representing *L. leucocephala* provenance aged from 7 years. In this work, these samples were used for characterization and hydrolysis process these samples from local plantations were milled to pass a 8 mm screen, since in preliminary studies no diffusional limitations were observed for this particle size. Samples were air-dried, homogenized in a single lot to avoid differences in compositions among aliquots, and stored.

Analysis of Raw Materials

Characterization experiment of aliquots of raw material were ground to a particle size < 0.5 mm and subjected to moisture and extractives determination (TAPPI T 264-cm-97) and to quantitative acid hydrolysis with 72% H_2SO_4 at 121 °C for 60 min, following standard methods (TAPPI T 249-cm-85); the solid residue after hydrolysis was recovered by filtration and considered as Klason lignin (TAPPI T-222). Acid-soluble lignin was determined following standard method (TAPPI T 250-um-85). The monosaccharides (glucose, xylose and arabinose) and acetic acid contained in the hydrolysates were determined by high performance liquid chromatography (HPLC), using a column of exchange ionic Aminex HPX-87H to 30°C, mobile phase, H_2SO_4 0.05 M; flow, 0.6 ml/min. Ashes were determined by calcinations (TAPPI T 244-om-93).

Hydrothermal Processing

Raw material and water were mixed in the desired proportions and treated in a 2 dm³ stainless steel reactor (Parr Instruments Company, Moline, IL) using a liquid/solid ratio of 8 kg water kg raw material⁻¹, on a dry basis (the moisture content of the material was considered to be water). Previous works demonstrated that the influence of the variation of the liquid/solid ratio is practically negligible [3]. The reactor was fitted with four blade turbine impellers, heated by an external fabric mantle, and cooled by cool water circulating through an internal loop. The reaction media was stirred at 150 rpm and heated for 0-30 min to reach the desired temperature. Time zero was considered to be the beginning of the isothermal stage.

Experimental design

First two experiments are performed under the central operating conditions: 172 °C temperature and 15 minutes of time. Later trials are conducted for the experimental design considered. The operation variables vary between 160 and 184 °C and 0 and 30 minutes from time. Always operates with a 8 hydromodule to ensure a good mix in the digester. The independent variables are normalized from -1 to +1 with in order to facilitate direct comparison of the coefficients and better understand the effects of individual independent variables on the response variable. Standard conditions of the independent variables also improve the estimation of regression coefficients, reducing the interrelationships between linear and quadratic terms.

The temperature control has been carried out using a 4842 digital control module with standard parameters defined by the Parr Inst company. When an experiment reaches its temperature, it does not vary more than $\pm 1^\circ C$ and it is stabilized less than 1 min later.

Analysis of liquid fraction

An aliquot was filtered through 0.45 μm membranes and used for direct HPLC determination of monosaccharides, HMF, furfural and acetic acid as described above. Another aliquot was subjected to quantitative posthydrolysis with 4% H_2SO_4 at 121 °C for 20 min, and then it was filtered through 0.45 μm and analyzed by HPLC. The increase in the concentrations of monosaccharides and acetic acid caused by posthydrolysis provided a measure of the oligomers concentration and their degree of substitution with acetyl groups.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The raw material composition is (average values of four replicates, data in weight percent, on a dry basis, are shown within parenthesis) the following: glucan 37.21; xylan 17.05; araban 1.04; acetyl groups 1.8; klason lignin 22.37; extractives 5.23; and ashes 1.28. The majority fraction is cellulose (analyzed as glucan), at 37.21%, followed by the hemicelluloses (calculated as the sum of xylan, araban, acetyl groups) at 19.89% and Klason's lignin at 22.37%.

In Table 1 the variations with the temperature and time of the different analyzed compounds (glucose, xylose, arabinose and xylooligomers) of the liquid phase and solid phase yield are shown. The results were modelled by using the above-described multiple regression methodology. The ensuing models are shown in Table 2.

The liquid phase yield (100-solid phase yield) are between 6% and 26% and include: monomers, xylooligomers, minerals contents, proteins, degradation products (furfural and hydroxymethyl-furfural), glucooligomers, arabinooligomers, extraibles compounds and non volatile solids. The yield was found to bear a linear, quadratic and binary (time \times temperature) relationship to the independent variables. Interestingly, the quadratic terms had negative sign—solid yield excepted—, which suggests that values in the upper segments of the variation ranges of the variables have an opposite effect and reduce—or fail to increase—the contents in monomeric sugars and the associated oligosaccharides as a result of increased degradation of xylose and xylooligomers. This is consistent with the content in this complex fraction corresponding to the experimental point (+1,+1) in the design of table 1. The $X_T \cdot X_t$ interaction terms had a positive sign for the solid fraction yield upon autohydrolysis (i.e. a negative sign for the sugar and xylooligomer yield), which, again, is consistent with the prevalence of degradation of the extracted products over increased extraction of compounds from the solid phase at high temperature and time values, and also with the multiplying effect of a combination of high values of both independent variables.

Normalized values of Temperature (X_T) and Operation Time (X_t)		Yield	Glucose, % (g/l)	Xylose, % (g/l)	Arabinose, % (g/l)	Xylo-oligomers % (g/l)
-1	-1	0.94	1.34(0.69)	0.90(0.22)	1.50(0.02)	1.78(0.43)
-1	0	0.89	1.80(0.92)	1.39(0.33)	8.23(0.12)	6.07(1.45)
-1	1	0.87	1.87(0.95)	1.52(0.36)	13.07(0.19)	12.84(3.06)
0	-1	0.93	1.66(0.85)	0.95(0.23)	5.13(0.08)	6.19(1.49)
0	0	0.85	1.93(0.98)	3.26(0.77)	14.14(0.21)	22.24(5.29)
0	0	0.84	2.12(1.07)	3.38(0.80)	15.46(0.22)	21.93(5.21)
0	1	0.80	2.28(1.15)	4.71(1.11)	24.89(0.36)	36.41(8.60)
1	-1	0.88	2.14(1.09)	1.97(0.47)	12.78(0.19)	13.41(3.20)
1	0	0.78	2.44(1.23)	6.14(1.45)	21.70(0.31)	36.64(8.63)
1	1	0.74	2.92(1.46)	9.97(2.34)	32.80(0.47)	58.59(13.74)

Table 1. Values of Independent Variables and composition of the liquid fractions obtained in the autohydrolysis Process Using the Proposed Experimental Design (relative to the content in each polymer fraction of the raw material—dry mass- and grams per litre between parentheses. Oligomer contents are given as monomer equivalents)

Equation	R ²	F-Snedecor
$Y_{yic} = 84 - 5.00 X_T + 5.67 X_t + 2.00 X_T X_t - 1.75 X_T X_t$	0.986	90
$Y_{glu} = 2.05 + 0.42 X_T + 0.32 X_t$	0.935	66
$Y_{xyf} = 3.42 + 2.38 X_T + 2.06 X_t + 1.85 X_T X_t$	0.976	124
$Y_{ara} = 14.97 + 8.56 X_T + 7.41 X_t + 2.11 X_T X_t$	0.986	208
$Y_{xlo} = 21.61 + 14.66 X_T + 14.41 X_t + 8.53 X_T X_t$	0.998	1627

Table 2: Equations yielded for each dependent variable.

Xylose and xylooligomers contents show important variations between 0.9-9.97% and 1.78- 58.59% respectively. The strongest dependence (xylose) was the linear dependence between the temperature and time, which suggests a soft effect of temperature and a lesser one of time on autohydrolysis (the coefficient for X_t was 13.4% smaller than that for X_T). However, the statistical significance of the $X_T X_t$ term, and the relatively small value of X_t , further support the previous inference that using autohydrolysis temperatures in the upper segment of the variation range and processing times in their lower segment can help preserve the integrity of the cellulose polymer with little adverse effect on the xylose and xylo-oligomer contents of the autohydrolysis liquid phase.

The glucose content of the autohydrolysis liquid phase was significantly dependent on the X_t and X_T terms. This strongly supports the starting hypothesis: inasmuch as the cellulose polymer must be preserved intact for future use, a appropriate combination of high temperatures and short operating times for the autohydrolysis process can lead to optimal extraction of oligomers and hence to efficient preservation of the integrity of the cellulose polymer.

In order to determine the values of the independent variables in autohydrolysis giving the optimum values of dependent variables, the response surfaces for each dependent variable were plotted (Fig. 1).

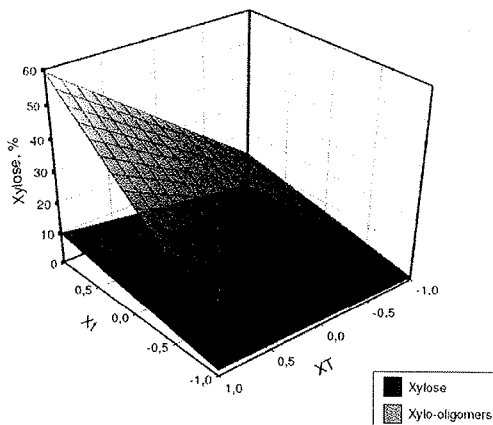


Figure 1: Xylose and Xylooligomers, variations as a function of temperature and time of autohydrolysis process.

IV. CONCLUSIONS

L. leucocephala is a suitable raw material for pulp and papermaking and the obtaining of oligosaccharides by autohydrolysis. The holocellulose, lignin and glucan contents were 70.57, 23.7, 37.21 and the gross calorific value was 18.94 MJ/kg similar of calorific value of *Eucalyptus globulus*.

A valuable liquid phase could be obtained from autohydrolysis process of *L. Leucocephala*. The optimum processing conditions (viz. temperatures of 160–184 °C and operating times of 0–30 min) provided an acceptable yield (81.6%), and high xylose and xylo-oligomer contents in the liquid phase (4.47 and 28.95%, respectively, of the amounts present in the starting raw material when operating at 172 °C for 22.5 min). In addition, such conditions reduced the glucose content of the liquid phase to 2.21% of that present in the raw material while largely preserving the integrity of cellulose fibres.

V. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful for the FPU grant from the Spanish Ministry of Education. Also they thank to Spanish Ministry of Science and Innovation by the “Ramón y Cajal” contract and by the “Juan de la Cierva” contract. The authors acknowledge Spanish financial support from CICYT-FEDER (Science and Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government – European Regional Development Fund), project number AGL2009-13113 and the Grupo Empresarial ENCE, S.A. (San Juan del Puerto factory, Huelva, Spain).

VI. REFERENCES

- [1] J.H. Clark. Green Chemistry for the second generation biorefinery-sustainable chemical manufacturing based on biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82, 603-609.
- [2] M.J. Feria, F. López, J.C. García, M.A.M. Zamudio, A. Pérez. Energía y Productos de hidrólisis a partir de cultivos industriales y forestales, *Afinidad*. **2009**, Vol. 66, 544
- [3] G. Garrote, H. Domínguez, J.C. Parajó. Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochem.* **2001**, 36, 571-578



V. CONCLUSIONES

(Pasta Celulósica)

V. CONCLUSIONES

- Como conclusión general se debe destacar que las dos variedades del género *Leucaena* (*Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala*) presentan características físico-químicas adecuadas para su valorización mediante autohidrólisis (y obtención de azúcares y otros productos) y producción de pasta celulósica de las fracciones más nobles y compostaje para las fracciones residuales (hojas y ramas pequeñas).
- El compost producido a partir de las hojas, ramas y podas de *Leucaena diversifolia* y *Leucaena leucocephala* se presenta un producto óptimo con valores aceptables de la relación C/N establecidos para un compost estable si se opera a contenido de humedad medio (55%) y de medio a alto tamaño de partícula (3-5 cm) y una moderada a baja aireación ($0,2 \text{ m}_{\text{aire}}^3 \text{ kg}^{-1}$). La mayor producción de ácidos húmicos procedentes del compost de *Leucaena*, que corresponden con los valores de lignina más bajos, se han encontrado a tamaño de partículas medio (3 cm) y contenido de humedad bajo (40%).
- El valor calorífico medio para las variedades de *Leucaena* estudiadas es $19.083 \text{ MJ kg}^{-1}$.
- La fase sólida procedente de la autohidrólisis es susceptible de ser utilizada directamente para la producción energética o procesada para obtener pulpa de celulosa. Además, proporciona una fase líquida de alto valor añadido (18.65 g L^{-1} de azúcares a 178°C). También la autohidrólisis facilita el refinado de la pasta celulósica y permite el aumento de las características físicas de las hojas de papel obtenido.

- La explotación de las especies madereras de corta rotación estudiadas tras la autohidrólisis a 180 y 200°C revela que tras sufrir este proceso a la mayor temperatura, que aporta un mayor contenido en oligómeros y monosacáridos en la fracción líquida, implica también un aumento del poder calorífico de la fracción sólida obtenida. Este aumento supone un 6,7% para *Leucaena diversifolia*.
- La pasta celulósica y hojas de papel obtenidas con un proceso previo de autohidrólisis tienen unas propiedades químicas y de resistencia comparables con las de la pasta y papel obtenidos directamente de la materia prima, pero usando unas condiciones de operación menos rigurosas y con la ventaja añadida de la obtención de una fase líquida de la autohidrólisis valorizable.
- El rendimiento de la pulpa obtenida pueden ser clasificada como alta (40.3% para *L. diversifolia*), así como son las concentraciones de azúcares en los licores del pretratamiento térmico (20.0 g_{oligómeros} L⁻¹ y 1.1 g_{xilosa} L⁻¹). Las características de las hojas de papel obtenidas son aceptables,



VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(Hojas de Pasta Celulósica)

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **Abatzoglou, N., Chornet, E., Belkacemi, K. y Overend, R.P.** (1992). Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation. *Chemical Engineering Science*, 47, 1109-1112.
- **Aitken, I., Cadet, F. y Voillot, C.** (1988) *Constituants fibreux des pates papiers et cartons pratique de l'analyse*, 1st edition.
- **Akin, D.E., Rigsby, L.L., Sethuraman, A., Morrison, W.H., Gamble, G.R., Eriksson, K.E.L.** (1995). Alterations in structure, chemistry and biodegradability of grass lignocellulose treated with the white rot fungi *Ceriporiopsis subvermispora* and *Cyathus stercoreus*. *Applied Environmental Microbiology*, 61, 1591-1598.
- **Alaejos, J., López, F., Pérez, A., Rodríguez, A., Jiménez, L.** (2008). Influence of the holm oak soda pulping conditions on the properties of the resulting paper sheets. *Bioresources Technology*, 99, 6320-6324.
- **Alfaro, A.**, (2004). *Tagasaste Como materia prima para la obtención de pastas celulósicas mediante tecnologías limpias*. PhD Thesis. Universidad de Huelva.
- **Alfaro, A., Garrote, G., García, M.M., López, F., Díaz, M.J.** (2007). Valorización integral del tagasaste (*Chamaecytisus proliferus L.F. spp palmensis*) mediante pretratamiento hidrotérmico y pasteado con etanol. *Afinidad*, 65 (530), 486-494.
- **Alfaro, A., López, F., Pérez, A., García, J.C., Rodríguez, A.** (2010). Integral valorization of tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) after hidrotermal and pulp processing. *Bioresource Technology*, 101, 7635-7640.
- **Alfaro, A., Rivera, A., Pérez, A., Yáñez, R., García, J.C., López, F.**, (2009) Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology* 199, 440-445

- **Allen**, S.G., Kam, L.C., Zemann, A.J., Antal, M.J. (1996). Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 35, 2709-2715.
- **Allison**, L.E., (1965). Organic carbon. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, J.L., *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59, 618-628.
- **ASPAPEL** (2006). Informe estadístico de la Asociación de Productores de Pasta y Papel en España.
- **ASPAPEL** (2008). Informe estadístico de la Asociación de Productores de Pasta y Papel en España.
- **ASPAPEL** (2010). Informe estadístico de la Asociación de Productores de Pasta y Papel en España.
- **Atchinson**, J.E. (1998). Update on global use of non-wood plant fibers and some projects for their greater use in the United States. *North American Nonwood Fiber Symposium*. Atlanta, 1-3.
- **Azizi Mossello**, A., Harun, J., Resalatu, H., Ibrahim, R., Tahir, P. Md., Rashid Fallah Shamsi, S., Zuriyati Mohamed, A. (2010). Soda Antraquinone pulp from malaysian cultivated kenaf for linerboard production. *BioResources*, 5(3), 1542-1553.
- **Baby**, R.E., Cabezas, M.D., Labud, V., Marquí, F.J., y Walsoe de Reca, N.E., (2005). Evolution of thermophilic period in biosolids composting analyzed with an electronic nose. *Sensors and Actuators B*, 106, 44-51.
- **Ballesteros**, I., Oliva. J. M., Negro. M.J, Manzanares. P., Ballesteros. M., (2002). Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*Brassica carinata*) at different particule sizes. *Process Biochemistry*. 38, 187-192.
- **Barberis**, R. y Nappi, P., (1996). Evaluation of compost stability. En "*The Science of Composting*". (Eds. De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol I: 175-184.
- **Barnhisel**, R., Bertsch, P.M., (1982). Digestion with perchloric-nitric acids. In: Page,A.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbial Properties*. Monograph Agronomy ASA No. 9, second ed. SSA, Madison, WI, USA, 279 - 280.

- **Barrena** Gómez, R.,(2006). Memoria Tesis: Compostaje de residuos sólidos orgánicos. Aplicación de técnicas respirométricas en el seguimiento del proceso. Universidad de Madrid.
- **Beall**, F.C., Eickner, H.W. (1970). Thermal degradation of wood components: a review of the Literature. U.S.D.A. Forest Service, research paper FPL 130.
- **Belgacem**, M.N., Gandini, A. (1999) Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acid base properties of the surface of fibers and powders Chapter 2 , in Interfacial Phenomena in Chromatography (Ed. Pefferkorn E.), Marcel Dekker, Inc. , New York .
- **Berglund**, K. (2008). Succinic acid production from xylan: Fermentation using mixed sugars feedstocks. Wood Biorefinery Conference. Estocolmo, Suecia, marzo 11-14, 2008.
- **Bergmann**, B.A. (2003). Five years of Paulownia field trials in North Carolina. *New Forests*, 25, 185-199.
- **Biermann**, C.J., Schultz, T.P. y McGinnis, G.D. (1984). Rapid steam hydrolysis/extraction of mixed hardwoods as a biomass pretreatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 4, 111-128.
- **Bishop**, P.L. y Godfrey, C. ,(1983). Nitrogen Transformation During Sludge Composting. *Biocycle* 24 (7/8): 34-39.
- **Bjerre**, A. B., Olesen, A. B., Fernqvist, T. y Plöger, A. S. (1996). Pretreatment of rice straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biotechnology and Bioengineering*, 49, 568-577.
- **Bobleter**, O. (1994). Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science*, 19, 797-841.
- **BOE** (2007) Real Decreto 661/2007, de 25 de mayo, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial.
- **Boominathan**, K., Reddy, C.A. (1992). CAMP-mediated differential regulation of lignin peroxidase and manganese-dependent peroxidases production in the white-rot basidiomycete *Phanaerochaete chrysosporium*. *Products Natural Academic Science USA*, 89 (12), 5586-5590.
- **Bouchard**, J., Nguyen, T.S., Chornet, E., Overend, R.P. (1991). Analytical methodology for biomass pretreatment. Part 2: Characterization of the

filtrates and cumulative product distribution as a function of treatment severity. *Bioresources Technology*, 36, 121-131.

- **Bousaid**, A., Robinson, J., Cai, Y.J., Gregg, D.J., Saddler, J.N.(1999). Fermentability of the hemicellulose derived sugars from steam exploded softwood. *Biotechnology and Bioengineering*, 64, 284-289.
- **Bremnen**, J.M., (1996). Nitrogen-total. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*, vol. III. SSSA, Madison, WI, 1085–1121.
- **Brennan**, A.H., Hoagland, W., Schell, D.J. (1986). High temperature acid hydrolysis of biomass using an engineering scale plug flow reactor: Result of low solids testing. *Biotechnology Bioengineering Symposium*, 17, 53-70.
- **Brett**, C., and Waldron, K. (1996) *Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls*, 2nd ed. Chapman and Hall, London.
- **Brinton**, W.F., (1998). Volatile organic acids in compost: production and odorant aspects. *Compost Science and Utilization* 6 (1), 75–82.
- **Broder**, J.D.; Barrier, J.W., Lee, K.P., Bulls, M.M. (1995). Biofuel system economics. *World Resources Review*, 7 (4), 560-569.
- **Brown**, C.A., Leary, R., Corog, J.P., Abdullah, Z. (2004). The CHEMREC black liquor gasifier at New Bern – a status report. In: *International Chemistry Recovery Conference*, Charleston, SC, 7-10
- **Brownell**, H.H., Yu, E.K.C., Saddler, J.N. (1986). Steam-explosion pretreatment of wood: effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop. *Biotechnology and Bioengineering*, 28, 792-801.
- **Caparrós**, S. (2007a). Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta celulósica y subproductos. PhD Thesis. Universidad de Huelva.
- **Caparrós**, S., Ariza, J., López, F., Nacimiento, J.A., Garrote, G., Jiménez, L. (2008b). Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. *Bioresources Technology*, 99, 1368-1372.
- **Caparrós**, S., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F., Jiménez, L. (2008a). New perspectives for *Paulownia fortunei* L. Valorisation under autohydrolysis and pulp processing. *Bioresources Technology*, 99, 741-749.
- **Caparrós**, S., Garrote, G., Ariza, J., Díaz, M.J., López, F. (2007b). Xylooligosaccharides production from *Arundo donax*. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 5536-5543.

- **Cara, C.**, Ruiz, C., Ballesteros, M., Manzanares, P., Negro, M.J., Castro, E. (2008a). Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning. *Fuel*, 87, 692-700.
- **Carrasco, F.**, Chornet, E., Overend, R.P. y Heitz, M. (1986). Fractionnement de deux bois tropicaux (Eucalyptus et Wapa) par traitement thermomecanique en phase aqueuse. Partie I: Conversion et profils de solubilisation. *Can. J. Chem. Eng.*, 64: 986- 993.
- **Casey, J.P.** (1990) *Pulpa y Papel*. Noriega.Limusa. México.
- **Castaldi, P.**, Alberti, G., Merella, R. Y Melis, P., (2005). Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Manag.*, 25, 209-213.
- **Cegarra, J.**, (2005). Informe final sobre fabricación de abono orgánicos mediante compostaje de orujo de oliva de dos fases. Aceites Guadalentín S.L. Pozo Alcon -Cebas CSIC Murcia
- **Chang, D.Y.**, Chang, S.Y.N. (1995). Straw pulp waste liquor as a water reducing admixture. *Mag. Concr. Res.*, 47 (171), 113 – 118.
- **Chang, V.S.**, Holtzapple, M.T. (2000). Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84-86, 5-37.
- **Chang, V.S.**, Nagwani, M., Holtzapple, M.T. (1998). Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 74, 135-159.
- **Chang, V.S.**, Nagwani, M., Kim, C.H., Holtzapple, M.T. (2001). Oxidative lime pre-treatment of high-lignin biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 94, 1-28.
- **Clark, J.H.** (2007). Perspective Green Chemistry for the second generation biorefinery-sustainable chemical manufacturing based on biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 603.
- **Clark, J.H.**, (1999). *Green Chemistry. Challenges and opportunities*, 1, 1-8.
- **Comisión Europea.** (1997). Libro Blanco de la Comisión Europea para una Estrategia y un Plan de Acción Comunitarios: Energía para el Futuro: Fuentes de Energía Renovables - COM (1997) 599 final.

- **Comisión Europea.** (2001). Libro verde : Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético – COM (2001) 769 final.
- **Comunicación de la Comisión Europea** (2005): Plan de acción sobre la biomasa. COM (2005) 628 final
- **Conner, A. H.** (1984) Kinetic modelling of hardwood prehydrolysis. Part I: Xylan removal by water prehydrolysis. *Wood Fiber Sci.* 16, 268.
- **Conner, A.H. ; Lorenz, L.F.** (1986). Kinetic modelling of hardwood prehydrolysis. Part III: Water and dilute acetic acid of southern red oak prehydrolysis. *Wood Fiber Sci.*, 18:248-263.
- **Consejo de Europa** (2007). Plan de acción del Consejo Europeo 2007-2009. Una política energética para Europa.
- **Converse, A.O., Kwartneg, I.K., Grethelein, H.E., Ooshima, H.** (1989). Kinetics of thermochemical pretreatment of lignocellulosic materials. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 20/21, 63-78.
- **Corchaux, A., Robert, A., Marotte, F., Pla, F., d’Aveni. A.** (1996). Alkaline hydrolysis of cellulose. Part I. Without chemical additives. *ATIP*, 50 (4), 148.
- **Corchaux, A., Robert, A., Marotte, F., Pla, F., d’Aveni. A.** (1996). Alkaline hydrolysis of cellulose. Part II. With anthraquinone. *ATIP*, 50 (5), 191.
- **Costa, F.; García, C.; Hernández, T. y Polo, A.,** (1991). *"Residuos Orgánicos Urbanos. Manejo y Utilización"*. Ed. CEBAS CSIC, Murcia.
- **Creamer, A.W., Blackner, B.A. y Lora, J.H.** (1997). Properties and potential applications of a low-molecular-weight lignin fraction from organosolv pulping. 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Montreal, Canada p 21:1-4.
- **Dahlman, O.** (2008). Processing of xylan from hardwood spent cooking liquors. Wood Biorefinery Conference. Estocolmo (Suecia), marzo 11-14.
- **Dale, B.E., Moreira, M.J.** (1982). A freeze explosion technique for increasing cellulose hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, 12, 31-43.
- **Demirbas, A.** (2008). Products from lignocellulosic materials via degradation processes. *Energy Sources, Part A*, 30, 27-37.
- **Deswarte, F.E.I., Clark, J.H., Wilson, A.J., Hardy, J.J.E., Marriot, R., Chahal, S.P., Jackson, C., Heslop, G, Birkett, M., Bruce, T.J., Whiteley, G.,** (2007).

- Toward an integrated straw-based biorefinery. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*, 1, 245-254.
- **Díaz**, M.J, Eugenio, M.E, López F, Alaejos J, (2005) Paper from olive tree residues. *Industrial Crops and Products* 21(2), 211-221.
 - **Díaz**, M.J, Eugenio, M.E., Jiménez L., Madejón E., Cabrera F.,(2003). Modelling vinasse/cotton waste ratio incubation for optimum composting. *Chemical Engineering Journal* 93(3), 233-240.
 - **Díaz**, M.J, Madejón E., López F., López R., Cabrera, F., (2002). Composting of vinasse and cotton gin waste by using two different systems. *Resources, Conservation and Recycling*, 34(4), 235-248.
 - **Díaz**, M.J, Madejón E., López F., López R., Cabrera, F., (2002). Optimization of the rate vinasse/grape marc for co-composting process. *Process Biochemistry*, 37(10)1143-1150.
 - **Díaz**, M.J. (1998) Proceso de Co-compostaje de mezclas de vinaza de melaza de remolacha con tres residuos agroindustriales. PhD Thesis. Universidad de Sevilla.
 - **Díaz**, M.J., Alfaro, A., García, M.M., Eugenio, M.E., Ariza, J., López, F., (2004). Ethanol pulping from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp. *palmensis*): new promising source for cellulose pulp. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (8), 1875–1881.
 - **Díaz**, M.J., Bueno, P., y Cabrera, F., (2007). Factores que afectan al proceso de compostaje. En: *Compostaje*. Ed. Mundi-Prensa.4, 93-109.
 - **Díaz**, M.J., Garcia M. M., Eugenio M.E, Tapias R., Fernández M., López F., (2007). Variations in fiber length and some pulp chemical properties of *Leucaena* varieties. *Crops and Products* 26, 142–150.
 - **Duarte**, L.C., Esteves, M.P., Carvalheiro, F., Girio, F. (2007). Biotechnological valorization potential indicator for lignocellulosic materials. *Biotechnology Journal*, 2, 1556-1563.
 - **Duff**, S.J.B., Murray, W.D. (1996). Bioconversion of forest products industry waste cellulosic to fuel ethanol: A review. *Bioresources Technology*, 55, 1-33.
 - **Dunlop**, A.P. (1948). Furfural formation and behaviour. *Industrial Engineering Chemistry*, 40, 204-209.

- **Emmel, A., Mathias, A.L., Wypych, F., y Ramos, L.P., (2003).** Fractionation of *Eucalyptus grandis* chips by dilute acid-catalyzed steam explosion. *Bioresource Technology*, 86,105–115.
- **Ensiminger, L.E., Clark, F.E., Dinauer, R.C. (Eds.),** *Methods of Soil Analysis*, vol.
- **Eugenio, M.E., Alaejos, J., Díaz, M.J., López, F., Vidal. T. (2006).** Evaluation of holm oak (*Quercus ilex*) wood as alternative source for cellulose pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 40 (1-2), 53-61.
- **Euphrosine-Moy, V., Lasry, T., Bes, R.S., Molinier, J., Mathieu, J. (1991).** Degradation of poplar lignin with ozone. *Ozone Science and Engineering*, 13 (2), 239-248.
- **FAO (1).** Base de datos FAOSTAT forestry.
- **FAO (2004).** Base de datos FAOSTAT forestry. Dirección de productos forestales, Memoria - Reunión sobre generación de electricidad a partir de biomasa. Serie Forestal nº 7. Roma
- **Falkehag, S.I. (1975).** Lignin in materials. *App. Polym. Symposium*, 28: 247- 257. Fan, L.T., Gharpuray, M.M., Lee, Y.H. (1987). *Cellulose hydrolysis*. Ed. Springer-Verlag. Berlín.
- **Farria-Marmol, J and Morillo, D., (1997).** Leucaena: Cultivo y Utilización en la Ganadería Bovina Tropical. Corpozulia-FONAIAP-LUZ, Ed. Astro Data, S.A. 152.
- **Fengel, D. (1989)** Chemistry and morphology of quebracho colorado wood.
- **Fengel, D., Wegener, G. (1984).** *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Rections*. De Gruyter, Berliln, New York.
- **Feria, M.J., López, F., García, J.C., Zamudio, M.A.M., Pérez, A. (2009).** Energía y productos de hidrólisis a partir de cultivos industriales y forestales. *Afinidad*, 66 (544), 458-464.
- **Fernández, J. (1996).** Los cultivos energéticos. pp: 5-17. Jornadas sobre cultivos alternativos no alimentarios. Finca de la Orden, Badajoz, Junta de Extremadura. 26-27 noviembre.
- **Fernández, M., Tapias R., Alaejos J., Salvador, L., González, J.A., Alfaro, A., García M.M., López F., Díaz, M.J., Alesso, P., (2004)** Leguminosas leñosas de rápido crecimiento para la producción de biomasa. *Rev. Vida Rural*, 207, 58-64.

- **Forss**, K.G., Fuhrmann, A. (1979). Finnish plywood, particleboard, and fireboard made with lignin base adhesive. *Forest Products Journal*, 29 (7), 39-43.
- **Francis**, R.C., Bolton, T.S., Abdoulmoumine, N., Lavrykova, N., Bose, S.K. (2008). Positive and negative aspects of soda/anthraquinone pulping of hardwoods. *Bioresources Technology*, 99, 8453-8457.
- **Galbe**, M., Zacchi, G., (2007). Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 108, 41-65.
- **García**, Gómez M. (2007). vegetales alternativos a los agroalimentarios de usos múltiples para la obtención de pastas celulósicas mediante tecnologías limpias, PhD Thesis. Universidad de Huelva
- **García** Hortal. (2007) *Fibras Papeleras*. Ediciones UPC, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa, España.
- **García**, H.F., Martín, J.F., Rodríguez, J.J.J. (1984). Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química. *Ingeniería Química*, octubre, 249-254.
- **García**, M.M. (2008). Vegetales alternativos a los agroalimentarios para la obtención de pastas celulósicas con tecnologías limpias. PhD Thesis. Universidad de Huelva.
- **García**, M.M., García, J.C., Pérez, A., Alfaro, A., López, F. (2008b). *Prosopis*, retama monosperma, phragmites y *arundo donax* en cosechas sucesivas a uno y dos años de crecimiento, para la elaboración de pasta celulósica y papel. *Afinidad*, 65 (537), 360-365.
- **García**, M.M., López, F., Alfaro, A., Ariza, J., Tapias, R. (2008a). The use of tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) from different origins for biomass and paper production. *Bioresources Technology*, 99, 3451-3457.
- **García**, O. (2003). Utilización de fibras de lino en la fabricación de papel. Nuevas secuencias de blanqueo y aplicación de sistemas enzimáticos. PhD Thesis. Universidad Politècnica de Catalunya.
- **Gargulak**, J.D., Lebo, S.E. (1999). Commercial use of lignin based materials. Chapter 15. In *Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives*. Eds. Glasser, W.G., Northery, R.A., Schultz, T.P. ACS Symposium Series. American Chemical Society. Washington DC.

- **Garrote**, G. (2001a). Estudio del procesamiento hidrotérmico de materiales lignocelulósicos. PhD Thesis. Universidad de Vigo.
- **Garrote**, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Roh und Werkstoff*, 57, 191-202.
- **Garrote**, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2001b). Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry*, 36, 571-578.
- **Garrote**, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2004). Production of substituted oligosaccharides by hydrolytic processing of barley husks. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 43, 1608-1614.
- **Garrote**, G., Eugenio, M.E., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F. (2003). Hydrothermal and pulp processing of eucalyptus wood. *Bioresources Technology*, 88, 61-68.
- **Garrote**, G., Kabel, M.A., Schols, H.A., Falqué, E., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2007). Effects of Eucalyptus globulus wood autohydrolysis. Conditions on the reaction products. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55, 9006.
- **Garrote**, G., Yáñez, R., Alonso, J.L., Parajó, J.C. (2008). Coproduction of oligosaccharides and glucose from corncobs by hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 47, 1336.
- **Ghosh**, P., Singh, A., (1993). Physico-chemical and biological treatments for enzymatic/microbial conversión of lignocellulosic biomass. *Advances in Applied Microbiology*, 39, 295-333.
- **Gierer**, J. (1985). Chemistry of delignification, Part I: General concept and reactions during pulping. *Wood Science and Technology*, 1, 289-312.
- **Glasser**, W.G. (1990). Lignina. En: *Pulpa y papel. Química y tecnología química*. Ed.Wiley & Sons, Inc. México D.F. pp. 71- 150
- **Goheen**, D.W. (1971). Low molecular weigth chemicals. Chapter 19, in: *Lignin – Occurrence, formation, structure and reactions*. Eds. Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H. John Wiley & Sons, New York.
- **Goldstein**, I.S., (1981). *Organic Chemicals from Biomass*. Boca Ratón, Florida: CTC Press, Inc.

- **Gollapalli**, L.E., Dale, B.E., Rivers, D.M. (2002). Predicting digestibility of ammonia fiber explosion (AFEX)-treated rice straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 98, 23-35.
- **Goncalves**, R., Ruzene, S., (2003). Influence of pressure in ethanol/water pulping of sugarcane bagasse. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105, 195-204.
- **González**, C., Riera, F.A., Álvarez, R., Coca, J. (1989). Nuevas alternativas para la utilización de la lignina. *Ingeniería Química*, septiembre, 237-242.
- **Gosselink** R.J.A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif, A., van Dam, J. (2004). Analytical protocols for characterization of sulphur-free lignin , *Industrial Crops and Products*, 19 (3), 271 – 281.
- **Gossett**, J.M., Stuckey, D.C., Owen, W.F., Mccarty, P.L. (1982). Heat treatment and anaerobic digestion of refuse. *Journal of Environmental Engineering*, 108, 437-454.
- **Goyal**, S.K., Ray, A.K. (1989). Economic comparison of soda and soda-AQ pulping processes for cereal straw. TAPPI pulping conference. 775-780. TAPPI Press. Atlanta.
- **Grabber**, J.H., (2005). How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability?. A review of cell wall model studies. *Crop Science*, 45, 820-831.
- **Gray**, M.C., Converse, A.O., Wyman, C.E. (2003). Sugar monomer and oligomer solubility. Data and predictions for application to biomass hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 179-193.
- **Gregg**, D., Saddler, J.N. (1996). A techno-economic assesment of the pretreatment and fractionation steps of a biomass-to-ethanol process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 711-727.
- **Grethlein**, H.E., Converse, A.O. (1991) Common aspects of acid prehydrolysis and steam explosion for pretreating wood. *Bioresources Technology*, 36, 77-82.
- **Grous**, W.R., Converse, A.O., Grethlein, H.E. (1986). Effect of steam explosion pre-treatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar. *Enzymatic Microbiology and Technology*, 8, 274-280.

- **Gullón, P.,** González-Múñoz, M.J., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2008). Membrana processing of liquors from *Eucalyptus globulus* autohydrolysis. *Journal of Food Engineering*, 87, 257.
- **Gullu, D.** (2003). Effect of catalyst on yield of liquid products from biomass via pyrolysis. *Energy Sources*, 25, 753-765.
- **Hakkinen, S.H.,** Törrönen, A.R. (2000). Content of flavonols and selected phenolic acids in strawberries and *Vaccinium* species: Influence of cultivar, cultivation site and technique. *Food Research International*, 33, 517-524.
- **Hamelinck, C.H.,** Faaij, A.P.C. (2006). Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy* 34: 3268-3283.
- **Harada, Y.,** Inoko, A., (1980). The measurement of the cation-exchange capacity of composts for the estimation of the degree of maturity. *Soil Science Plant Nutrients* 26, 127–134.
- **Haug, R.T.,** (1993). *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- **Haug, R.T.,** Ellsworth, W.F., (1991). Measuring compost substrate degradability. *Biocycle* 32 (1), 56–62.
- **Hemdriks, A.T.W.M.,** Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresources Technology*, 100, 10-18.
- **Hendrickson, R.,** Ladish, M.R. (1997a). Pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 68 (1-2), 21-40.
- **Hendrickson, R.,** Ladish, M.R. (1997b). Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 70-72, 99-111.
- **Herrera, A.,** Tellez-Luis, S.J., Ramyrez, J.A., Vázquez, M. (2003). Production of xylose from sorghum straw using hydrochloric acid. *Journal of Cereal Science*, 37, 267-274.
- **Hinman, N.D.,** Schell, D.J., Riley, C.J., Bergeron, P.W., Walter, P.J. (1992). Preliminary estimate of the cost of ethanol production for SSF technology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 34/35, 639-649.
- **Holmbom, B.** (2008). Bioactive extractives from wood and bark. *Wood Biorefinery Conference*. Stockholm, march 11-14.

- **Holton**, H. (1977). Soda additive softwood pulping. A major new process. *Pulp and paper Canada*, 78 (19), 218-223.
- **Holtzapple**, M.T. (1993). Hemicelluloses. En: *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition*. Ed. Academic Press. Londres. pp. 2324- 2334.
- **Holtzapple**, M.T., Humphery, A.E., Taylor, J.D. (1989). Energy requeriments for the sice reduction of poplar and aspen wood. *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 207-210.
- **Holtzapple**, M.T., Jun, J.H., Ashok, G., Patibandla, S.L., Dale, B.E. (1991). The ammonia freeze explosion (AFEX) process: A practical lignocellulose pre-treatment. *Appl. Biochemistry and Biotechnology*, 28/29, 59-74.
- **IDAE**. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. (2005). Plan de Energías Renovables.
- **Idarraga**, G., Ramos, J., Zúñiga, V., Sahin, T, Young, R.A. (1999). Pulp and paper from blue agave waste from tequila production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, (10), 4450-4455.
- **Ingruver**, O.V., Kocurek, M.J., Wong, A.W. (1985). Eds. *Pulp and paper manufacture, Volume 5, Sulfite Science and Technology*. Tappi Press. Atlanta.
- **Iñiguez-Covarrubias**, G., Díaz-Teres, R., Sanjuán-Dueñas, R., Anzaldo-Hernández, J., Rowell, R.M. (2001). Utilization of by-products from the tequila industry. Part 2. Potential value of *Agave tequilana*. *Bioresources Technology*, 77 (2), 101-108.
- **International** Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Raleigh, 1-3.
- **Iranmahboob**, J., Nadim, F., Monemi, S. (2002). Optimizing acid hydrolysis: A critical step for production fo ethanol from mixed wood chips. *Biomass and Bioenergy*, 22, 401-404.
- **Isci**, A., Himmelsbach, J.N., Pometto, A.L., Raman, R., Anex, R.P. (2008) Aqueous ammonia soaking of switchgrass followed by simultaneous saccharification and fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 144, 69-77.
- **Ishizawa**, C.I., Davis, M.F., Schell, D.F., Hohanson, D.K. (2007). Porosity and its effect on the digestibility of dilute sulfuric acid pretreated corn stover. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 2575-2581.

- **Iversen**, T. (2008). Birch bark as a source of fine chemicals Wood Biorefinery Conference. Estocolmo (Suecia), marzo 11-14, 2008.
- **Jacquet J.** , Pollet B. (1995). Lapierre C. , Mhamdi F. , Rolando C. , New ether-linked ferulic acid-coniferyl alcohol dimmers identify ed in grass straws. Journal of Agricultural and Food Chemistry , 43, 2746 – 2751.
- **Jefferson**, M. (2006). Sustainable energy development : performance and prospects. Renewable Energy, 31, 571-582.
- **Jiménez**, J.M. (1982). Cinética del proceso kraft. Influencia de la temperatura y del tiempo de cocción. PhD Thesis. Universidad de Granada.
- **Jiménez**, L., De la Torre, M.J., Gutiérrez, J.C. (2005a). Pasteado a la sosa, en: Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales. Ed. Gráficas Sol, S.A., Ecija (Sevilla), Spain, 141-162.
- **Jiménez**, L., López, F. (1993). Characterization of paper sheets from agricultural residues. Wood Science and Technology, 27, 468-474.
- **Jiménez**, L., López, F., Martínez, C. (1993). Paper from sorghum stalks. Holzforschung, 47 (6), 529-533
- **Jiménez**, L., López, F., Sánchez, I. (1991a). Characterization of cellulose pulp from agricultural residues. TAPPI Journal, 74 (1), 217-221.
- **Jiménez**, L., Pérez, I., de la Torre, M.J., García, J.C. (1999). The effect of processing variables on the soda pulping of olive tree wood. Bioresources Technology, 69. 95-102.
- **Jiménez**, L., Ramos, E., Rodríguez, A., de la Torre, M.J., Ferrer, J.L. (2005c). Optimization of pulping conditions of abaca. An alternative raw material for producing cellulose pulp. Bioresource Technology, 96, 977-983.
- **Jiménez**, L., Rodríguez, A., Ferrer, J.L., Pérez, A., Angulo, V. (2005b) La Paulownia: una planta de rápido crecimiento como materia prima para la fabricación de papel. Afinidad, 62 (516), 100-105.
- **Jiménez**, L., Sánchez, I., López, F. (1991b). Pulp from cotton plant stalks. ATIP, 45, 3, 108-110.
- **Jiménez**, L., Sánchez, I., López, F. (1992). Olive tree wood as a raw material for paper manufacture. TAPPI Journal, 75, 11, 89-91.
- **Johnson**, J.E., Mitchem, D.O., Kreh, R. (2003). Establishing royal Paulownia on the Virginia Piedmont. New Forests, 25, 11-23.

- **Kabel**, M.A., Bos, G., Zeevalking, J., Voragen, A.G., Schols, H.A. (2007). Effect of pre-treatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresources Technology*, 98, 2034-2042.
- **Kabel**, M.A., Schols, H.A., Voragen, A.G.J. (2002) Complex xylooligosaccharides indentified from hydrothermally treated Eucaliptus wood and Brewery's spent grain. *Carbohydrates Polymers*, 50, 191.
- **Kalaycioglu**, H., Deniz, I., Hiziroglu, S. (2005). Some of the properties of particleboard made from Paulownia. *Journal of Wood Science*, 51 (4), 410-414.
- **Kamm**, B., Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64:137-145.
- **Karhunen**, P., Rummakko, P., Sipila, J., Brunow, G., Kilpelainen, I. (1995). Dibenzodioxocin: A novel type of linkage in softwood lignin. *Tetrahedron Letters*, 36, 169-170.
- **Karr**, W.E., Holtzapple, M.T. (1998). The multiple benefits of adding non-ionic surfactant during the enzymatic hydrolysis of corn stover. *Biotechnology and Bioengineering*, 59, 419-427.
- **Kazumitsu**, S., Boseki, I., Norio, S. y Yoshimasa, O. (1987). Production of food and drink. Patente de Japón nº JP62278961.120
- **Kazumitsu**, S., Boseki, I., Norio, S. y Yoshimasa, O. (1996). Beverage and food. Patente de Japón nº JP8056607.
- **Kazumitsu**, S., Boseki, I., Norio, S. y Yoshimasa, O. (1997). Production of food and drink. Patente de Japón nº JP9248153.
- **Kazuyoshi**, T., Yasuyuki, K., Norio, S. y Shunzo, I. (1998). Production of monosaccharide, oligosaccharide and solubilized polysaccharide. Patente de Japón nº JP10117800.
- **Khristova**, P., Kordsachia, O., Patt, R., Khider, T., Karrar, I. (2002). Alkaline pulping with additives of kenaf from Sudan. *Ind. Crop. Prod.*, 15:229- 235.
- **Kilzer**, F.J., Broido, A. (1965). Speculations on the nature of cellulose pyrolysis. *Pyrodynamics*, 2, 151-163.
- **Kim**, S. Dale, B.E. 2004. Global potential bioethanol production from wasted crops and crops residues. *Biomass and Bionergy*, 26, 361-375

- **Kim, S.**, Holtzapple, M.T. (2006). Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover. *Bioresources Technology*, 97, 583-591.
- **Kim, T.H.**, Lee, Y.Y. (2005). Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 124, 1119-1132.
- **Kleinert, T.N.** (1974). Organosolv pulping with aqueous alcohol. *TAPPI Journal*, 57 (8), 99-102.
- **Kobayashi, F.**, Take, H., Asada, C., Nakamura, Y. (2004). Methane production from steam-exploded bamboo. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 97 (6), 426-428.
- **Kong, F.**, Engler, C.R., Soltes, E.J. (1992). Effects of cell-wall acetate, xylan backbone, and lignin on enzymatic hydrolysis of aspen wood. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 34/35, 23-35.
- **Koutinas, A.A.**, Wang, R., Webb, C. (2007). The biochemist-Bioconversion of agricultural raw materials for chemical production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*, 1, 24-38.
- **Kumar, P.**, Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P. (2009). Methods for pre-treatment of lignocelulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 48, 3713-3729.
- **Lamprey, J.**, Robinson, C. W., Moo-Young, M. (1985). Enhanced enzymatic hydrolysis of lignocelulosic biomass pretreated by low pressure autohydrolyses. *Biotechnol. Lett.*, 7: 531- 536.
- **Landucci, L.L.** (1980). Quinones in alkaline pulping. Characterisation of an anthraquinone methide intermediate. *TAPPI Journal*, 63 (7), 95-99.
- **Larson, E.D.** Raymond, D.L. (1997). Commercializing black liquor and biomass gasifier/gas turbine technology. *Tappi Journal*, 80 (12), 50-57.
- **Laser, M.**, Schulman, D., Allen, S.G., Lichwa, J., Antal, Jr. M.J., Lynd, L.R. (2002). A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresources Technology*, 81, 33-44.
- **Laureano-Pérez, L.**, Teymouri, F., Alizadeh, H., Dale, B.E. (2005). Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1081-1099.
- **Lbby, C.E.** (1997). *Ciencia y Tecnología sobre pulpa y papel*. CECSA. México.

- **Lee**, J.W., Gwak, K.S., Park, J.Y, Park, M.J., Choi, D.H., Kwon, M., Choi, I.G. (2007). Biological pretreatment of softwood *Pinus densiflora* by tree white rot fungi. *Journal of Microbiology*, 45 (6), 485-491.
- **Lee**, K.P., Bulls, M., Holmes, J., Barrier, J.W. (1999). Hybrid process for the conversión of lignocellulosic materials. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 66, 1-23.
- **Li**, J., Henriksson, G., Gellerstedt, G. (2007). Lignin depolymerization / repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresources Technology*, 98, 3061-3068.
- **Lin**, S., Dence, C. (1992). *Methods in lignin Chemistry*. Springer-Verlag. New York.
- **Lin**, S.Y., Lin, I.S. (1990). Lignin. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Fifth, completely revised edition. Ed. VCH, A15, 305-315.
- **Lindberg**, J.J., Kuusela, T.A., Levon, K. (1989). In: *Lignins. Properties and Materials*. Glasses, W.G., Sarkanen, S. (eds.). ACS Symposium series, vol. 397, 190.
- **Liu**, C., Wyman, C.E. (2003). The effect of flow rate of compressed hot water on xylan, lignin and total mass removal from corn stover. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 42, 5409-5416.
- **Lopez**, F. (1991). Contribución al estudio de la obtención de pastas celulósicas a partir de residuos agrícolas. PhD Thesis. Universidad de Córdoba.
- **López**, F., Alaejos, J., Rodríguez, A., Jiménez, L. (2008a). Pulping of holm oak wood. Influence of the operating conditions. *Bioresources Technology*, 99, 819-823.
- **López**, F., Alfaro, A., García, M.M., Díaz, M.J., Calero, A.M., Ariza, J. (2004). Pulp and paper from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus L.F. ssp palmensis*). *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (A8), 1029-1036.
- **López**, F., Alfaro, A., Jiménez, L., Rodríguez, A. (2006). Los alcoholes como disolventes orgánicos para la obtención de pastas celulósicas. *Afinidad*, 63 (523), 174-182.

- **López, F., Ariza, J., Eugenio, M.E., García, J.C., Pérez, I., Jiménez, L.** (2000). Obtención de papel a partir de tallos de girasol. *Investigación y Técnica del Papel*, 143,1, 86-102.
- **López, F., Ariza, J., Pérez, I., Jiménez, L.** (1999). Comparative study of paper sheets from olive tree wood pulp obtained by soda, sulphite or kraft pulping. *Bioresources Technology*, 71, 83-86.
- **López, F., Eugenio, M.E., Díaz, M.J., Nacimiento, J.A., García, M.M., Jiménez, L.** (2005). Soda pulping of sunflower stalks. Influence of process variables on the resulting pulp. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 11 (3), 387-394.
- **López, F., García, M.M., Yáñez, R., Tapias, R., Fernández, M., Díaz, M.J.**(2008b). Leucaena species valoration for biomass and paper production in one and two years harvest. *Bioresource Technology*, 99, 4846-4853.
- **López, F., Nacimiento, J.A., Díaz, M.J., Eugenio, M.E., Pérez, I., Rodríguez, A. and Jiménez, L.** (2003). Influence of process variables in the soda-anthraquinone pulping of sunflower stalks on the properties of the resulting paper. *Afinidad*, 60 (507), 487-494.
- **López, F., Pérez, A., García, J.C., Fera, M.J., Zamudio, M.A.M.** (2010). Chemical and Energetic Characterization and Integrated Exploitation Of Species With High Production of Biomass by Fractionation of Their Components. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29 (4), 449-509.
- **López, F., Ariza, J., Eugenio, M.E., Díaz, M.J., Pérez, I., Jiménez, L.** (2001). Pulping and bleaching of pulp from olive tree residues. *Process Biochemistry*, 37, 1-7.
- **Lora J.H., Glaser A.R** (2002). Characteristics, industrial sources and utilization of lignins from non-wood plants , in *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin* (Ed. Hu T.Q.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 267 – 282.
- **Lora, J.H.** (2006). Biorefinery non-wood ligning: Potential commercial impact. 92nd Annual Meeting Preprints – Book C. Pulp and Paper Technical Association of Canada, Montreal, C3-C6.

- **Lora, J.H., Glasser, W.G. (2002).** Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymer and Environmental*, 10, 39-48.
- **Lora, J.H., Wayman, M. (1978).** Delignification of hardwoods by autohydrolysis and extraction. *Tappi Journal*, 61, 47-50.
- **Lu, J.B. (2006).** Energy balance and economic benefits of two agroforestry systems in northern and southern China. *Agriculture ecosystems & environment*, 116 (3- 4), 255- 262.
- **Lu, X.B., Zhang, Y.M., Yang, J., Liang, Y. (2007).** Enzymatic hydrolysis of corn stover after pretreatment with dilute sulfuric acid. *Chemical Engineering Technology*, 30 (7), 938-944.
- **Mackie, K.L., Brownell, H.H., West, K.L., Saddler, J.N. (1985).** Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 5, 405-425.
- **Madejon, E., Diaz, M.J., Lopez, R., Cabrera, F., (2001).** New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials. *Bioresource Technology* 85 (1), 73–78.
- **Mamman, A.S., Lee, J.M., Kim, Y.C., Hwang, I.T., Park, N.J., Hwang, Y.K., Chang, J.S, Hwang, J.S. (2008).** Furfural: Hemicellulose/xylose derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*, 2, 438-454.
- **Mansour, M.N., Chandran, R.R., Rockvam, L. (2002).** The evolution of and advances in Steam reforming of black liquor. *Proceedings of 2002 Tappi pulping conference, San Diego, CA, Tappi Press, Atlanta.*
- **Marchessault, R.H., Malhotra, S.L., Jones, A.Y., Perovic, A. (1983).** The wood explosion process: characterization and uses of lignin/cellulose products. En: *Wood and agricultural residues*. Ed. Academic Press, Inc., New York.
- **Marin, F., Sánchez, J.L., Arauzo, J., Fuertes, R., Gonzalo, A. (2009).** Semichemical pulp of *Miscanthus giganteus*. Effectg of pulping conditions on some pulp and paper properties. *Biores. Technol.*, 100, 3933-3940.
- **Martínez, M., Gullón, B., Yáñez, R., Alonso, J.L., Parajó, J.C., (2009).** Direct enzymatic production of oligosaccharide mixtures from sugar beet pulp: Experimental evaluation and mathematical modelling. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 57, 5510.

- **McGinnis**, G.D. y Shafizadeh, F. (1990). Celulosa y hemicelulosa. En: Pulpa y papel. Química y tecnología química. Ed. Wiley & Sons, Inc. México D.F. pp. 29-70.
- **McGinnis**, G.D., Wilson, W.W. y Mullen, C.E. (1983a). Biomass pretreatment with water and high-pressure oxygen. The wet oxidation process. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 22, 352-357.
- **McGinnis**, G.D., Wilson, W.W., Prince, S.E. y Chen, C.-C. (1983b). Conversion of biomass into chemicals with high-temperature wet oxidation. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 22, 633-636.
- **McMillan**, J.D. (1994). Pretreatment of lignocellulosic biomasa. In: *Enzymatic conversion of biomass for fuels production*. Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P., Eds. American Chemical Society. Washington DC, 292-324.
- **Menéndez**, E. (1999). Posibilidades de uso energético de la biomasa. *Ing. Quím.*, 31, 252- 256
- **Miceli**, A., Cuna, D., Viggiano, D. y de Leo, P. (1996). Integrated treatments of steam explosion and enzymatic hydrolysis to produce energetic and industrial products from lignocellulosic biomasses. *Agro- Food- Industry Hi. Tech.*: 25- 28
- **Modler**, H.W. (1994). Bifidogenic factors: sources, metabolism and applications. *International Dairy Journal*, 4: 383- 407.
- **Mok**, W.S.L., Antal, M.J.Jr. (1992). Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 31, 1157-1161.
- **Molina Pérez**, N., Soliva Torrentó, M.(1996). Riegos y drenajes XXI, pags. 29-33
- **Montgomery**, D.C., (1991). *Diseño y Análisis de experimentos*. México:Iberoamérica. 589p
- **Montserrat M.**, Garcia L., Marrero E., Vinardell P. (2000). Does lignin affect intestinal morphometry, 6th Internet World Congress for Biomedical Sciences..
- **Morrison**, W.H., Akin, D.E. (1990). Water soluble reaction products from ozonolysis of grasses. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 38, 678-681.

- **Mosier**, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresources Technology*, 92, 673-686.
- **Mulvaney**, R.L., (1996). Nitrogen–inorganic forms. In: Sparks, Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*, new promising source for cellulose pulp. Industrial and Engineering Chemistry, SSSA, Madison, WI, 3, 1123–1184
- **Navarro** P, J., Moral H, Gómez L & M. (1995). Residuos orgánicos y agricultura. Secretariado de Publicaciones, Universidad de Alicante. 108 pp
- **Nguyen**, Q., Tucker, M.P., Keller, F.A., Eddy, F.P. (2000). Two stage dilute acid pre-treatment of softwoods. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84-86, 561-576.
- **Nikolov**.T, Bakalova. N, Petrova. S, Benadova. R, Spasov S, Kolev D., (2000). Effective method for bioconversion of delignified waste-cellulose fibers from the paper industry with a cellulase complex. *Bioresource Technology*, 71, 1-4.
- **Nimz**, H.H. y Casten, R. (1986). Chemical processing of lignocellulosics. *Holz Roh-und Werkstoff*, 44, 207-212.
- **Northey**, R.A. (1992). Low cost uses of lignin. In: *Materials and chemicals from biomass*. American Chemical Society, Symposium Series nº 476, 146-175.
- **Núñez**, C.E. (2008). Pulpa y Papel 1. 7, *Química de la Madera*, 7.1; 7.3. Lignina. www.cenunez.com.ar.
- **Oberkofler**, J. (2005). Replacement of biocides by special low molecular weight lignin based compounds for bacterial and deposit control of industrial water cycles, *Proceedings of the 7th ILI Forum – Barcelona*, International Lignin Institute, Lausanne, pp. 79–81.
- **Okano**, K., Kigataw, M., Sasaki, Y., Watanabe, T. (2005). Conversion of Japanese red cedar (*Cryptomeria japonica*) into a feed for ruminants by white-rot basidiomycetes. *Animal Feed Science and Technology*, 20, 235-243.
- **Okazaki**, M., Koda, H., Izumi, R., Fujikawa, S. y Matsumoto, N. (1991). Effect of xylooligosaccharide on growth of intestinal bacteria and putrefaction products. *J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*, 4: 41- 44.

- **Oliet**, M. (1999). Estudio sobre la deslignificación de Eucaliptus Globulus con etanol/agua como medio de cocción. PhD. Universidad Complutense de Madrid.
- **Olson**, J.R., Carpenter, S.B. (1985). Specific gravity, fiber length and extractive content of young Paulownia. Wood and Fiber Science, 17 (4). 428-438.
- **Overend**, R.P., Chornet, E. (1987). Fractionation of lignocellulosic by steam-aqueous pretreatments. Philos. Trans. R. Soc. London A321, 523-536.
- **Ozcimen**, D., Karaosmanoglu, F. 2004. Production and characterization of bio- oil and biochar from rapeseed cake. Renew. Energ., 29, 779- 787.
- **Pan**, X., Arato., C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X., Saddler, J., (2005). Biorefining of Softwoods Using Ethanol Organosolv Pulping: Preliminary Evaluation of Process Streams for Manufacture of Fuel-Grade Ethanol and Co-Products. Biotechnology and Bioengineering, 90 (4): 473-481.
- **Pan**, X., Gilkes, N., Kadla, J., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara, K., Xie, D., Lam, D., Saddles, J. (2006). Bioconversion of Hybrid Poplar to Ethanol and Co-products using an Organosolv Fractionation Process: Optimization of Process Yield. Biotechnology and Bioengineering, 94 (5), 851-861.
- **Parrotta**, J.A., (1992). Leucaena leucocephala (Lam.) de Wit: leucaena, tantan. Res. Note SO-ITF-SM-52. New Orleans, LA. USDA Forest Service. Southern Forest Experiment Estation, 8.
- **Pérez**, J.A., González, A., Oliva, J.M., Ballesteros, I., Manzanares, P. (2007). Effect of process variables on liquid hot water pretreatment of wheat straw for bioconvesion fo fuel-ethanol in a batch reactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 82, 929-938.
- **Quesada**, J., Rubio, M., Gómez, D. (1999). Ozonation of lignin rich solid fractions from corn stalks. Journal of Wood Chemistry and Technology, 19, 115-137
- **Rabbani**, M.M. (1989). Procesos de hidrólisis ácida de la biomasa celulósica. Ingeniería Química, 22, 139-146.

- **Rai, A. K, Singh, S. P, Luxmi, C, Savita, G. (2000).** *Paulownia fortunei* - a new fiber source for pulp, paper. Indian Pulp, Paper Technical Association, 12(4), 51-56.
- **Ramos, L.P. (2003).** The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. Quim. Nova., 26 (6), 863-871.
- **Ramos, L.P., Breuils, C., Saddler, J.N. (1993).** Comparison of steam pretreatment of Eucalyptus, aspen, and spruce wood chips and their enzymatic . Applied Biochemistry and Biotechnology, 34-35, 37-48.
- **Ramos, L.P., Saddler, J.N. (1994).** Bioconversion of food residues: mechanisms involved in pretreating and hydrolyzing lignocellulosic materials in: Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production ed. By Himmel, M.E., Baker, J.D., Overend, R.P. ACS Symposium series 566, Washington, 325. Research 43 (8), 1875–1881.
- **Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Paganga, G. (1996).** Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. Free Radical Biol. Med., 20, 933-956.
- **Rijkens, B.A. (1984).** Hydrolyses processes for lignocellulosic material. Presentado en: CECD Workshop Cellulose Programme. Brunschweig.
- **Rivas, B., Domínguez, J.M., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2002).** Bioconversion of posthydrolysed autohydrolysis liquors: an alternative for xylitol production from corncobs. Enzyme Microbiology and Technology, 31, 431-438.
- **Rodrigues, P. C. (2000).** Comportamento da lenhina de *Eucalyptus globulus* durante o processo de deslenhificação kraft. Informe. Universidad de Aveiro, Portugal.
- **Rodríguez, García, I. M. (2006).** Caracterización química de fibras de plantas herbáceas utilizadas para la fabricación de pastas de papel de alta calidad. PhD Thesis. Universidad de Sevilla.
- **Rodríguez, A., Alberto, J., Garrote, G., Vázquez, M. (2004).** Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assesment. Journal of Food Engineering, 61, 143-152.
- **Rodríguez, A., Jiménez, L. (2008).** Pulping with organic solvents other than alcohols. Afinidad, 55 (535), 188-196.

- **Saha**, B.C., (2003) Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30, 279-291.
- **Saka**, S. (1991). *Chemical Composition and Distribution*. New York: Dekker, 3-58.
- **Sánchez**, A., Miquilena, O. and Flores R. (2003). Comportamiento de la *Leucaena leucocephala* durante el establecimiento regada por goteo artesanal en ambiente semiárido. *Revista Facultad Agronomía (Luz)*, 20:352-363.
- **Sanders**, J., Scott, E., Weusthuis, R., Mooibroek, H., (2007). Bio-refinery as the Bio-inspired Process to Bulk Chemicals. *Macomol Biosci*, 7, 105-117.
- **Sarwar**, J.M. (2001). Evaluation of additives in soda pulping of jute. *TAPPI Journal*, 84, 8, 47.
- **Saska**, M., Ozer, E. (1995). Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of xylose syrup. *Biotechnology and Bioengineering*, 45: 517- 523.
- **Schmidt**, A.S., Thomsen, A.B. (1998). Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw. *Bioresources Technology*, 64, 139-151.
- **Schultz**, T.P., McGinnis, G.D. y Biermann, C.J. (1984). Similarities and differences in pretreating woody biomass by steam explosion, wet oxidation, autohydrolysis, and rapid steam hydrolysis/continuous extraction. En: *Energy from biomass and wastes VIII*. Lake Buena Vista, Florida.
- **Semelsberger**, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L. 2007. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 156 : 497-511
- **Shafizadeh**, F., Bradbury, A.G.W. (1979) Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen low temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 23, 1431-1442.
- **Singh**, P., Suman, A., Tiwari, P., Arya, N., Gaur, A., Shrivastava, A.K. (2008). Biological pre-treatment of sugarcane trash for its conversion to fermentable sugars. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24, 667-673.
- **Sirajul**, K.M., Mirza, A.H., Kumar, S.A., Khalidl, I.M. (1987). Studies on making paper pulp from rice straw by the soda method. *Pakistan Journal of Science and Industrial Research*, 30, 11, 869-872.

- **Sjöström**, E. (1993). Wood chemistry. Fundamentals and applications. Ed. Academic Press. San Diego.
- **SSSA**, Madison, WI, pp. 367–378.
- **Stolarski**, M., Szczukowski, S., Tworkowski, J., Kopaczek M., (2007). Profitability of willow production in short cycles in the Low Vistula Valley. Pol. J. Natur. Sc., 22(2): 172-182.
- **Sun**, Y., Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production. A review. Bioresources Technology, 83, 1-11.
- **Sushma**, M. (2001). Barley straw: a promising non-wood source for pulp and paper making. IPPTA, 13 (2), 53-39.
- **Sweet**, M.S., Winandy, J.E. (1999). Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine. Holzforschung, 53 (3), 3111-317.
- **Taeko**, I., Koichi, N., Yasushi, N., Akira, K. y Yoshinobu, K. (1998). Food and drink effective in anti- obesity. Patente de Japón nº JP10290681.
- **Tapanes**, E., Naranjo, M.E., Agüero, C. (1985). Soda anthraquinone pulping of bagasse. Nonwood plants fiber pulping, 15, 19-22.
- **Tchobanoglous**, George;Thiesen, Hilary Y Vigil, Samuel. (1994). Gestión Integral de Residuos Sólidos. Vol I. McGraw Hill /Interamericana de España, S.A. España,.
- **Teleman**, A., Hausalo, T., Tenkanen, M. y Vuorinen, T. (1996). Identification of the acidic degradation products of hexeuronic acid and characterisation of hexeuronic acid- substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. Carbohydrates Research, 280, 197-208.
- **Teymouro**, F., Pérez, L.L., Alizadeh, H., Dale, B.E. (2004) . Ammonia fiber explosion treatment of corn stover. Applied Biochemistry and Biotechnology, 113-116, 951-963.
- **Thomas**, R.J. (1983). Wood anatomy and permeability En: Wood and Agricultural Residues. Ed. Academic Press. New York.
- **Thompson**, D.N., Chen, H.C., Grethlein, H.E. (1991). Comparison of pretreatment methods on the basis of available surface area. Bioresources Technology, 39, 155-163.
- **Thompson**, N.S. (1995). Hemicellulose. En: Encyclopedia of chemical technology. Ed. John Wiley & Sons. New York. 13, pp. 54- 72.

- **Tinajero, V.**, (1879) Los doce libros de agricultura de Lucio Junio Moderato Columela, Vol 2 (De Re Rustica) Imp. de Miguel Ginestra, Madrid.
- **Toledano, A.**, García. A., Mondragón, I., Labidi, J. (2010). Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 71 (1), 38-43.
- **Torget, R.**, Hsu, T.A. (1994). Two-temperature dilute acid prehydrolysis of hardwood xylan using a percolation process. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 45/46, 5-23.
- **Torrie, J.** (1991). Extracellular β -D mannose activity from *Trichoderma harzianum* E58. PhD Thesis, University of Ottawa.
- **Toshio, I.**, Noriyoshi, I. Toshiaki, K., Toshiyuki, N. y Kunimasa, K. (1990). Production of xylobiose. Patente de Japón nº JP2119790.
- **Turner, S.**, (1991) "Appendices. A Short History of Papermaking." Which Paper?. Ed. Design Press. New York. 114-116.
- **Van Hazendonk, J.M.**, Reinerink, E.J.M., de Waard, Pieter y van Dam, J.E.G. (1996). Structural analysis of acetylated hemicellulose polysaccharides from fibre flax (*Linum usitatissimum* L.). *Carbohydrates Research*, 291, 141- 154.
- **Vázquez, D.**, Lage, M.A., Parajó, J.C. y Vázquez, G. (1991). Transformación de materiales lignocelulósicos: composición, fraccionamiento y aprovechamiento. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, 31,143-164.
- **Vázquez, M.J.**, Alonso, J.L., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2001). Xylooligosaccharide: manufacture and applications. *Trends in Food Science and Technology*, 11, 387-393.
- **Venica, A.D.**, Chen, C.L., Gratzl, J.S. (2008a). Soda-AQ delignification of poplar wood. Part 1. Reaction mechanism and pulp properties. *Holzforschung*, 62 (6), 627-636.
- **Venica, A.D.**, Chen, C.L., Gratzl, J.S. (2008b). Soda-AQ delignification of poplar wood. Part 2. Further degradation of initially dissolved lignins. *Holzforschung*, 62 (6), 637-644.
- **Vidal, P.F.**, Molinier, J. (1988). Ozonolysis of lignin. Improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust. *Biomass*, 16, 1-17.

- **Vila, C.** Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2002). Hydrolytic processing of rice husks in aqueous media: a kinetic assessment. *Collection Czech Chemistry Communications*, 67, 509-530.
- **Vila, C., Santos, V., Parajó, J.C.** (2000). Optimization of beech wood pulping in catalized acetic acid media. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 964-973.
- **Viola, E., Zimabardi, F., Cardinale, M., Cardinale, G., Braccio, G., Gamabacorta, E.** (2008) Processing cereal straws by steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants. *Bioresources Technology*, 99, 681-689.
- **Voragen, A.G.J., Schols, H.A., Searle- van Leeuwen, M.F., Beldman, G. y Rombouts, F.M.** (1986). Analysis of oligomeric and monomeric saccharides from enzymatically degraded polysaccharides by high- performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 370, 113- 120.
- **Vvedenskaya, I.O., Vorsa, N.** (2004). Flavonoid composition over fruit development and maturation in American cranberry, *Vaccinium macrocarpon* Ait. *Plant Science*, 167, 1043-1054.
- **Wallis, A.F.A. y Wearne, R.H.** (1985). Fractionation of the polymeric components of hardwoods by autohydrolysis-explosion-extraction. *Appita Journal*, 38, 432-437.
- **Wanrosli, W.D., Zainuddin, Z., Roslan, S.** (2005). Upgrading of recycled paper with oil palm fiber soda pulp. *Industrial Crops and Products*, 1 (3), 325-329.
- **Weil, J., Sarikaya, A., Rau, S.- L., Goetz, J., Ladisch, C.M., Brewer, M., Hendrickson, R. y Ladisch, M.R.** (1998b). Pretreatment of corn fiber by pressure cooking in water. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 76: 1- 17.
- **Weil, J.R., Sarikaya, A., Wau, S.L., Goetz, J., Ladisch, C.M., Brewer, M., Hendrickson, R., Ladish, M.R.** (1997a). Pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 68 (1-2), 21-40.
- **Weil, J.R., Sarikaya, A., Wau, S.L., Goetz, J., Ladisch, C.M., Brewer, M., Hendrickson, R., Ladish, M.R.** (1997b). Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 70-72, 99-111.

- **Wilkie**, K.C.B. (1983). Hemicellulose. *Chemtech*, 5, 306- 319.
- **Wilkinsona**, J.M., Evansb, E.J., Bilsborrowb, P.E., Wrighta, C., Hewisonb, W.O., Pilbeama, D.J., (2007). Yield of willow cultivars at different planting densities in a commercial short rotation coppice in the north of England. *Biomass and Bioenergy*, 31, 469–474.
- **Winandy**, J.E. (1995). Effects of fire retardant treatments after 19 months of exposure at 155°F (66°C). Res. Note FPL-rn-0264. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI., P. 13.
- **Wright**, J.D. (1998). Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis. *Chemical Engineering Progress*, 84, 62-74.
- **Wright**, M.M., Brown, R.C. (2007). Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*, 1, 49-56.
- **Wyman**, C.E. (2003). Potential synergies and challenges in refining cellulosic biomass to fuels, chemicals and powers. *Biotechnology Progress*, 19, 254-262.
- **Yáñez**, R., Garrote, G., Díaz, M.J. (2009b). Valorisation of a leguminous specie, *Sesbania grandiflora*, by means of hydrothermal fractionation. *Biores. Technol.*, 100, 6514-6520.
- **Yáñez**, R., Romani, A., Garrote, G., Alonso, J.L., Parajó, J.C. (2009a). Processing of *acacia dealbata* in aqueous media: a first step of wood biorefinery. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 48, 6618-.
- **Yang**, B., Wyman, C.E. (2004). Effect of xylan and lignin removal by batch and flow through pretreatment on the enzymatic digestibility of Corn Stover Cellulose. *Biotechnology and Bioengineering*, 86 (1), 88-95.
- **Yat**, S. C., Berger, A., Shonnard, D. R. (2008). Kinetic characterization of dilute surface acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass. *Bioresources Technology*, 99, 3855-3863.
- **Yawalata**, D., Paszner, L. (2006). Characteristics of NAEM salt-catalyzed alcohol organosolv pulping as a biorefinery. *Holzforschung*, 60, 239-244.
- **Yonghao**, N., Van Heiningen, A.R.P. (1996). Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water. *Tappi Journal*, 79 (3), 239-243.

- **Zeitsch**, K.J., (2000). The Chemistry and Technology of Furfural and its Many Byproducts. First Edition. Sugar series. Elsevier Publications. Netherlands, vol. 13.
- **Zhang**, Y.P., Ding, S., Mielenz, J.R., Cui, J., Elander, R.T., Laser, M., Himmerl, M.E., McMillan, J.R., Lynd, L.R., (2007). Fractionating Recalcitrant Lignocellulose at Modest Reaction Conditions. *Biotechnol Bioeng*, 97 (2), 214-223.
- **Zheng**, Y.Z., Lin, H.M., Tsao, G.T. (1998). Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion. *Biotechnology Progress*, 14, 890-896.
- **Zucconi**, F., Monaco, A., Forte, M., (1985). Phytotoxins during the stabilisation of organic matter. In: Gasser, J.K.R. (Ed.), *Composting of Agricultural and Other Wastes*. Elsevier Applied Science Publications, London, UK,. 73–85
- **Zwart**, R.W.R., Boerrigter, H., Van der Drift, A. (2006). The impact of biomass pretreatment on the feasibility of overseas biomass conversion to fischer-tropsch products. *Energy and Fuels*, 20 (5), 2192-2197.



VII. ANEXOS

(Compost)

VII. Anexos

Anexo I.

El Compost en España

El Compost en España

A nivel mundial, la tendencia por el consumo de productos libres de residuos tóxicos, sanos y amigables al ambiente, inicia en la década de los años 70, específicamente en Europa. Al inicio, el consumo de estos productos fue considerado como una moda, sin embargo, con el paso de los años y con la constante degradación de los recursos naturales a nivel mundial, este movimiento fue creciendo a tal grado que a finales de la década de los años 90, se convierte en una fuerte tendencia del mercado que en la actualidad sigue su ritmo de crecimiento en los mercados de importancia como lo son: Norteamérica, Europa y Asia.

Actualmente, el volumen y la diversidad de productos ecológicos que se ofrecen está creciendo y se pueden encontrar pequeñas producciones de vegetales y frutas que se producen bajo normas orgánicas. El mercado internacional y la agroindustria exige cada vez, más materia prima que sea producida de forma ecológica. Sin embargo, es necesario generar y/o adaptar tecnología de producción propia, que permita lograr una adecuada productividad, transferir los conocimientos e involucrar a todos los actores del proceso, para contar con una oferta de calidad y en cantidad apreciable para el mercado.

El compost ha sido aplicado como abono orgánico para el mejoramiento de los suelos, utilizándose como un producto revalorizado a partir de desechos.

Según un estudio elaborado por la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente sobre “los Mercados del Compost”, el compost como producto de consumo, está muy deficientemente regulado en España y en Europa. Esta situación induce a la confusión de los consumidores y que los potenciales compradores consideren más importante el precio que la calidad. Igualmente este estudio indica la estadística de demanda potencial de consumo de compost a medio largo plazo y queda expresada en la Tabla A.I. Se puede observar que comunidades como Andalucía y Castilla y León presentan las mas altas demandas de compost para la agricultura, sin embargo para la jardinería y espacios verdes la comunidad valenciana y murcia son los mas destacados.

En la tabla A.II, se tabulan los datos de la Oferta Potencial de Compost en España 2006, también se observa que la oferta actual es más alta en las comunidades de Andalucía y Castilla la Mancha a partir de otros residuos con 467 Ton /año y 200 Ton/ año, respectivamente.

Tabla A.I. Demanda potencial de compost a medio-largo plazo en España (*10³ Ton/año) *

COMUNIDAD	AGRICULTURA	JARDINERÍA ESPACIOS VERDES	OTROS USOS
ANDALUCÍA	1.851	280	28
ARAGÓN	310	24	2
ASTURIAS	-	22	2
BALEARES	20	57	6
CANARIAS	27	120	12
CANTABRIA	1	10	1
CASTILLA-LA MANCHA	1.089	32	3
CASTILLA Y LEÓN	297	50	5
CATALUÑA	308	480	48
C. VALENCIANA	377	320	32
EXTREMADURA	451	20	2
GALICIA	53	54	5
MADRID	52	400	40
MURCIA	156	80	8
NAVARRA	61	10	1
PAÍS VASCO	15	42	4
LARIOJA	61	10	1
TOTAL	5.129	2.011	200

*Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental -Ministerio de Medio Ambiente

Los datos de la Tabla A.I. pueden compararse con los de la Tabla A. II y de esta manera se puede ver que la demanda potencial supera, prácticamente duplica la oferta actual, que deberá crecer aún de manera muy significativa en los próximos años.

Tabla A.II. Oferta Potencial de Compost en España 2006 (*10³ Ton/año)

COMUNIDAD	de F.O.R.S.U.	de LODOS TRATADOS	de OTROS RESIDUOS
ANDALUCÍA	194	125	467
ARAGÓN	32	16	216
ASTURIAS	29	14	33
BALEARES	21	11	14
CANARIAS	43	22	13
CANTABRIA	14	6	30
CASTILLA-LA MANCHA	46	22	200
CASTILLA Y LEÓN	68	32	184
CATALUÑA	164	80	185
C. VALENCIANA	108	51	64
EXTREMADURA	29	14	99
GALICIA	74	37	122
MADRID	136	138	16
MURCIA	30	14	50
NAVARRA	14	5	38
PAÍS VASCO	56	26	30
LARIOJA	7	3	32
CEUTA-MELILLA	2	1	-
TOTAL	1.067	617	1.793

*Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental -Ministerio de Medio Ambiente

Anexo II.

*Evolución de la situación de la producción de pasta
celulósica en España*

Evolución de la Situación de la Producción de Pasta Celulósica en España

En el año 2008 el consumo de papel descendió un 5,7% con respecto al año anterior (Figura A.I), como consecuencia de la situación económica general, es previsible que la demanda seguirá en aumento (Tabla A.III). También la creciente debilidad de la demanda obligó a un descenso de la producción de papel del 4,5% en 2008, aunque la exportación aumentó el 7 % mientras que la importación sólo creció el 1,4 %. En Europa la situación ha sido similar: la producción de papel se redujo y en algunos países los descensos fueron considerablemente mayores (Finlandia 8,4 %, Italia 6,4 %, Reino Unido 4,7 %, Francia 4,4 %). Como datos que pueden corroborar estas afirmaciones, en el ANEXO III se muestran las estadísticas para Materias Primas utilizadas en el sector papeler español.

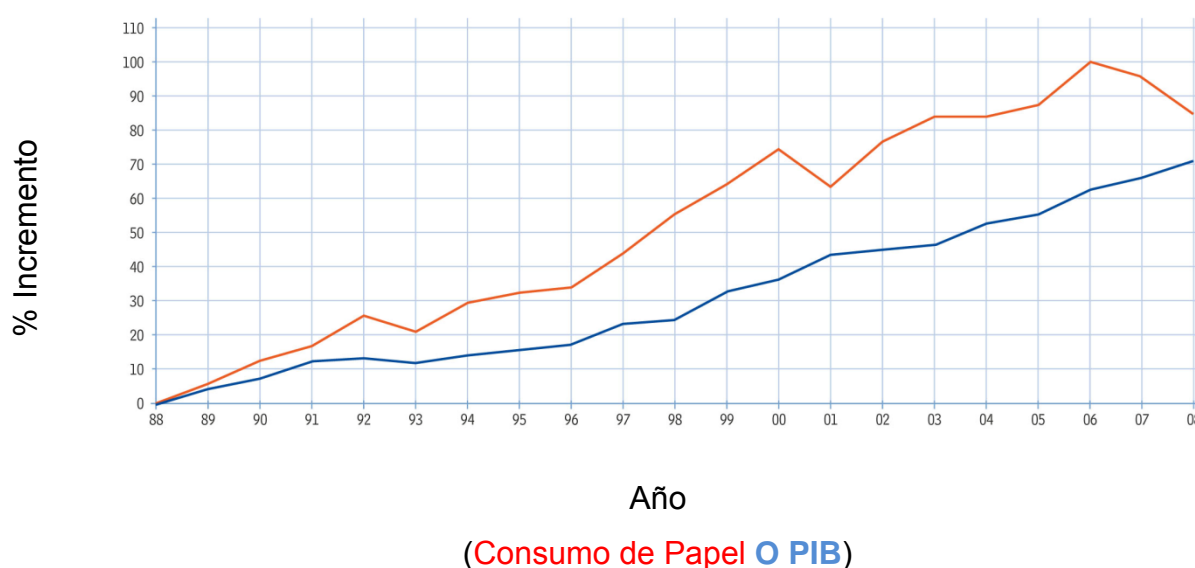


Figura A.I. Consumo de Papel y Evolución PIB en España

Durante el año 2006 en España existían 124 plantas industriales con una producción total de 8.4 millones de toneladas (6.4 t de papel y 2 t de celulosa). Con la crisis, en el año 2008 las plantas se redujeron a 99 (13 fábricas de celulosa y 86 fábricas de papel), sin embargo dentro de la UE, España es el 6º productor de papel de la UE, detrás de Alemania, Finlandia, Suecia, Italia y Francia y por delante ya del Reino Unido. En producción de celulosa ocupa asimismo el 6º puesto, después de Finlandia, Suecia, Alemania, Francia y Portugal, dando empleo directo a 17.850 personas e indirecto a más de 90.000,

con un valor global de la producción en 2006 de 4.700 millones de euros y en el 2008 de 4.845 millones de euros.

Por lo que se refiere a la celulosa, el consumo descendió un 2,8% y la producción experimentó una reducción del 3,4%. Sin embargo, la tendencia sectorial en España, independientemente de esta coyuntura adversa, es de crecimiento de la producción, muy por encima del PIB español (Figura A.I).

La industria papelera española ha acometido en los últimos años un gran esfuerzo medioambiental y de renovación tecnológica, con importantes inversiones. Todo ello ha supuesto mejoras sustanciales en competitividad y modernización de la estructura productiva, haciendo posible que la industria papelera haya sido en los últimos años uno de los sectores más innovadores y con mayor expansión de la economía española. Por otra parte, las características medioambientales del papel -natural, renovable y reciclable- hacen de él el material del futuro. Se trata en definitiva de ofrecer productos que satisfagan las necesidades de los consumidores con el menor impacto ambiental posible y en este escenario se abre para el papel un amplio abanico de oportunidades.

Tabla A.III. Comparación Datos Estadísticos de Papel y Cartón 2005 y 2010

AÑO	PRODUCCIÓN (Miles de Ton)	IMPORTACIÓN (Miles de Ton)	EXPORTACIÓN (Miles de Ton)	CONSUMO APARENTE (Miles de Ton)
Total 2010	6.193,4	3.316,9	3.062,4	6.447,9
Total 2005	5.696,9	3.779,1	2.087,1	7.388,9

Anexo III.

Estadística de Materias Primas para Papel

Estadística de Materias Primas para Papel

Madera: En 2008 el sector empleó como materia prima 6,2 millones de m³ de madera de eucalipto y pino radiata, un 3,8% menos que en año anterior y en línea con el descenso del 3,4% en la producción de celulosa. La madera con la que se hace el papel en España se planta y se cultiva en plantaciones de pino y de eucalipto, que están continuamente regenerándose y replantándose. Por cada tonelada de papel que se fabrica se cultivan y plantan seis nuevos árboles. En España, gracias a la producción papelera, existen y se mantienen 430.000 hectáreas de arbolado de pino y eucalipto, que contribuyen a incrementar nuestros bosques. En el periodo 2003-2005 (últimos datos disponibles), los bosques españoles fijaron un total de 26,5 millones toneladas de carbono y las plantaciones para uso del sector papelero absorbieron más de 5 millones toneladas de carbono, lo que significa que el 20% del incremento total de carbono fijado en los sumideros forestales españoles se debe a las plantaciones para fabricar papel. El carbono almacenado en las plantaciones no se libera con la corta del árbol, sino que permanece en los productos papeleros. Un kilo de papel almacena 1,3 kilos de CO₂ y con los sucesivos reciclajes, el plazo de almacenamiento del carbono se va alargando.

Fibras No madereras: La posibilidad de uso de materiales alternativos a los madereros, apenas supera el 5% de la producción de pasta en España en el año 2005 (12 miles de Toneladas utilizadas en una producción de 1985 miles de Toneladas de pasta) y el 8% a nivel mundial (Tabla A.IV).

Tabla A.IV Producción de Pastas a Partir de Fibras Madereras y No Madereras

	Producción pastas (miles t)	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Mundo	Maderas	163588	171743	165509	167849	171245	175389	173255
	Otras fibras	16989	18225	18408	15903	16856	17350	17398
	Total	180577	189968	183917	183752	188101	192739	190653
Europa	Maderas	38645	40916	39249	40187	41422	42824	41657
	Otras fibras	189	587	612	569	608	599	631
	Total	38834	41503	39861	40756	42030	43423	42288
España	Maderas	1717	1750	1721	1721	1894	1995	1973
	Otras fibras	24	12	12	12	12	12	12
	Total	1741	1762	1733	1733	1906	2007	1985

En la Figura A.II se observa que para la producción de pasta, se sigue utilizando un porcentaje alto de madera 51%, seguido de un 43.8% utilizando papel recuperado como materia prima. Se observa además que economías emergentes como China o la India presentan una importante tasa de utilización de fibras no madereras.

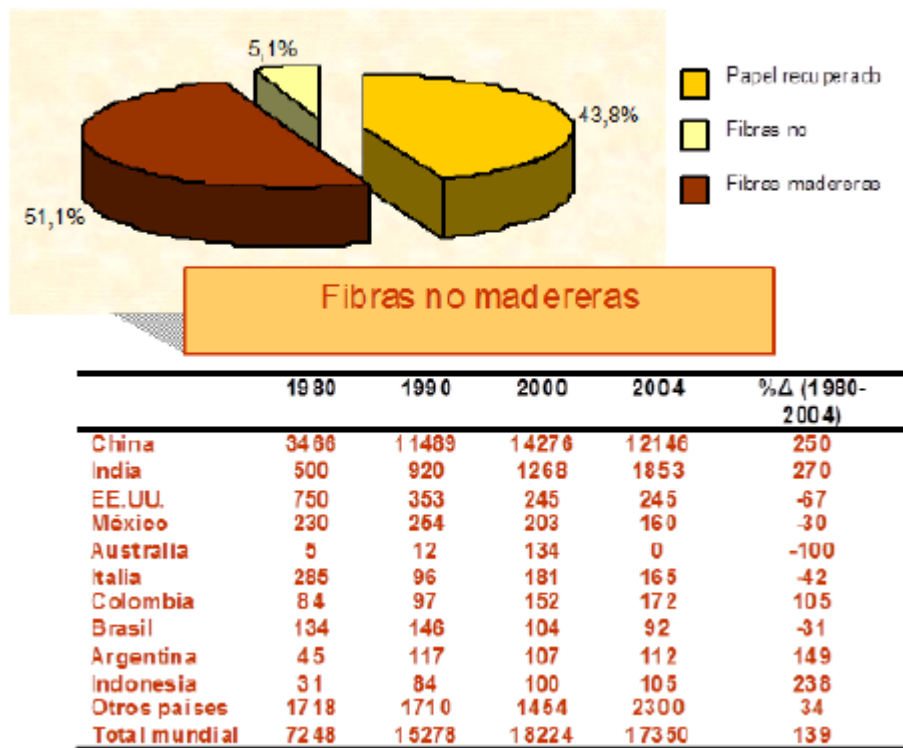


Figura A.II. Fibras no madereras para la producción de pastas celulósicas (Base de datos FAOSTAT forestry. FAO 2004).

Papel recuperado: En 2008 ya España recupera y recicla el 69% del papel que consume (frente al 64% del 2007), durante ese año se batió un nuevo récord de reciclaje de papel, cerrando el año con 5 millones de toneladas de papel recuperadas y recicladas, mientras que en el año 2005 se superó por primera vez en España la barrera de los 4 millones de toneladas de papel recuperadas y recicladas (Tabla A. V). La recuperación de papel en los últimos diez años se ha casi duplicado, pasando de 2,6 millones de toneladas en 1998 a los más de 5 millones de toneladas del 2008. Esos 5 millones de toneladas de papel y cartón usado que se recuperaron y reciclaron en 2008 suponen un ahorro de volumen en vertedero equivalente a 50 grandes estadios de fútbol como el Bernabéu o el

Camp Nou llenos hasta arriba y un ahorro de las emisiones en vertedero de 4,5 millones de toneladas de CO₂, más del 1% de las emisiones totales que produce el país.

En 2010 ya España recupera y recicla el 79% del papel que consume frente al 62% del 2005. (Tabla A.V)

Tabla A.V. Papel Recuperado en España

AÑO	RECOGIDA APARENTE	IMPOR-TACIÓN	EXPOR-TACIÓN	CONSUMO	TASA	TASA	TASA
	(Millones Ton)	(Millones Ton)	(Millones Ton)	(Millones Ton)	RECOGIDA	UTILIZACIÓN	RECICLAJE
Total 2010	4.637,1	1.131,2	664,8	5.103,4	71,9%	82,4%	79,1%
Total 2005	4.322,6	808,3	512,1	4.618,8	58,5%	81,1%	62,5%

Gracias a sus particulares características, la industria papelera es uno de los sectores mejor posicionado en el camino hacia un desarrollo sostenible, con una materia prima natural y renovable, fabricando productos reciclables, a través de procesos de producción cada vez más sofisticados y en continua evolución, empleando las tecnologías más respetuosas con el medio ambiente. El sector de la pasta celulósica es un sector intensivo en capital y con un alto nivel de inversiones mediambientales. Actualmente, ha conseguido desacoplar el incremento de la producción de materias primas y de su impacto ambiental y para ello han sido fundamentales los procesos de racionalización del uso de materias primas, la modernización de las plantas productivas y utilización de las mejores tecnologías disponibles (BAT), la cada vez mayor cualificación de plantillas y mejora de la seguridad laboral y quizá el aspecto más destacado, la mejora en el uso o la mayor eficiencia energética. Como puede observarse en la Figura A.III, actualmente 2/3 de la energía consumida en el sector proceden del gas natural y 1/3 de la biomasa, cuya utilización se ha incrementado unos 3 puntos

porcentuales (del 29% al 32%) en los 3 últimos años. A la vez, en ese periodo, se ha reducido la utilización del fuel del 7% al 4%.

Aún existe otro dato relevante y es que en España se ha duplicado el consumo de papel en los últimos 20 años, por habitante: de 76 kg/habitante/año en 1985 a 116 kg/habitante/año en los años 90, 161 kg/habitante/año en 2000 y hasta 176 kg/habitante/año en 2006 (ASPAPPEL-2006).

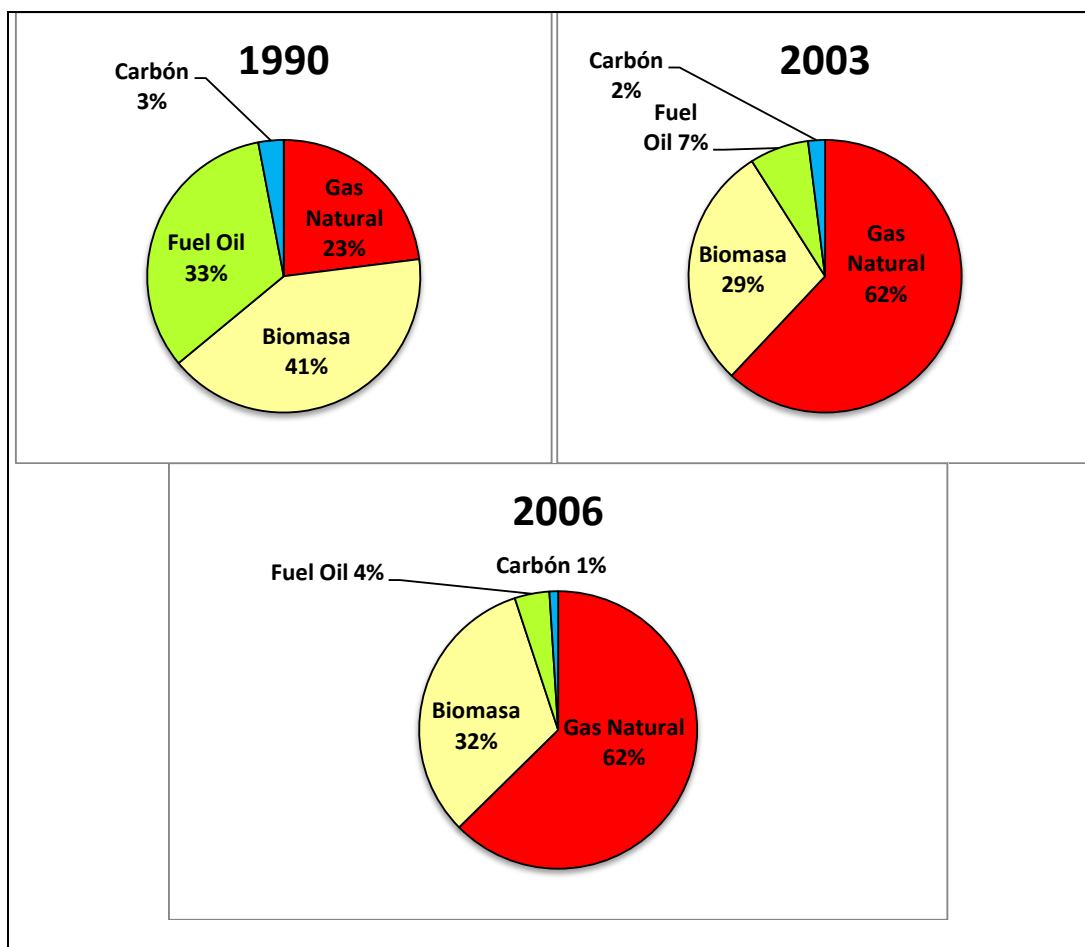


Figura A.III. Evolución en el uso de la energía en el sector de la pasta celulósica y el papel en los últimos años

Anexo IV.

*Datos Estadísticos de 2010 Producción y Consumo de
Pasta Celulósica*

Datos Estadísticos de 2010 Producción y Consumo de Pasta Celulósica

En la Figura A. IV aparece el uso del papel en España, destacándose un 43% para Cartón ondulado y el 31% para Escritura, impresión y Prensa. El año que más consumo se obtuvo fue en el 2006 aproximándose a las 8.000 miles de Ton, observándose que el consumo va por encima de la producción nacional (alrededor de 6.500 miles de Ton), haciéndose necesaria las importaciones para satisfacer el requerimiento del país.

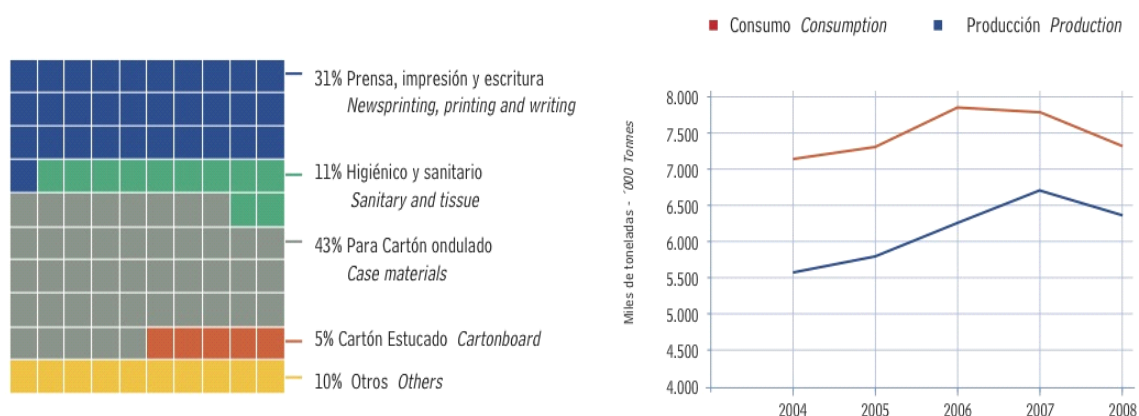


Figura A. IV. Consumo y Producción de Papel y Cartón en España

La tendencia mundial de producción de papel y celulosa cada vez va incrementándose (Figura A.V), siendo España uno de los países que mas se destaca por encima de la Unión Europea, USA o Japón, observándose un enorme incremento exponencial en Europa del 45% en los últimos 10 años, desde el año 1996 al 2006, mientras que la tendencia de USA y Japón es casi lineal, alrededor del 5% para la producción de papel y cartón.

En cuanto a la producción de celulosa, USA y Japón tienden a disminuir, llegando en el 2003 al -10% en USA, efecto totalmente contrario en España, obteniendo un 30% de aumento en ese mismo año.

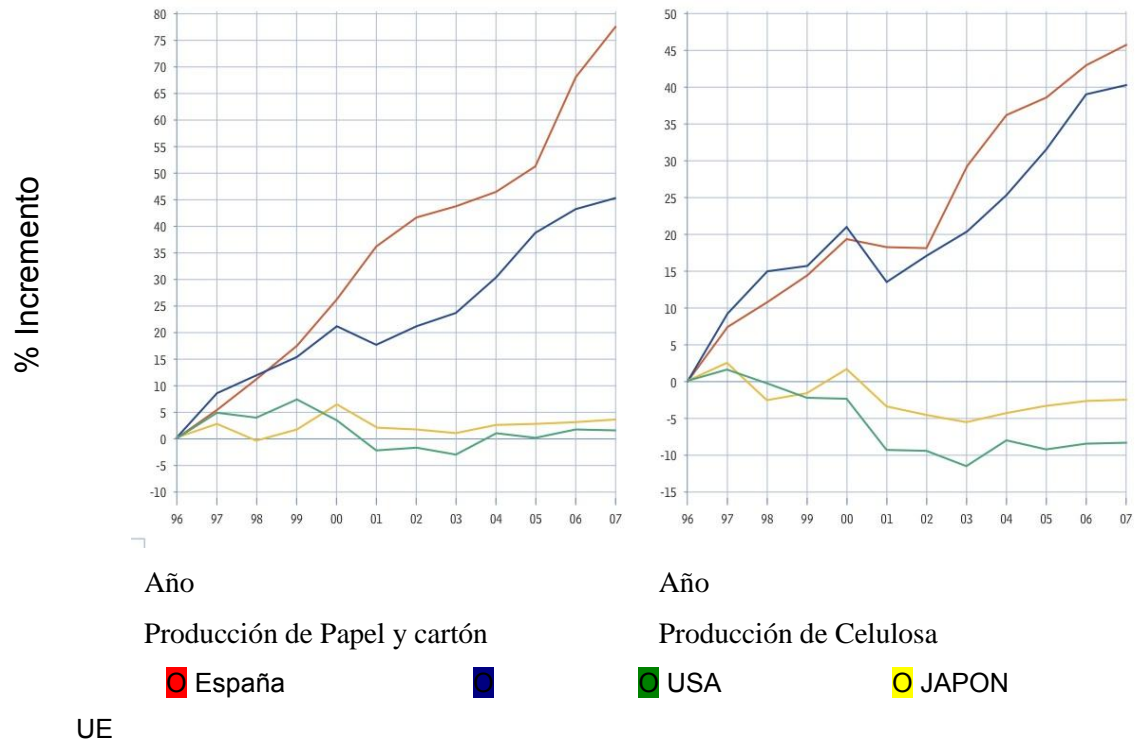


Figura A.V. Tendencia de Producción de Papel y Celulosa a Nivel Mundial

