

# Energía y productos de hidrólisis a partir de cultivos industriales y forestales

Feria, M.J.; López, F.\*; García, J.C.; Zamudio, M.A.M.; Pérez, A.  
 Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Experimentales.  
 Universidad de Huelva. Avda. 3 de Marzo s/n 21071. Huelva. España.  
 Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Experimentales.

*Energy and products by hydrolysis from forestry and industrial crops*

*Energia i productes d'hidròlisi a partir de cultius industrials i forestals*

Recibido: 15 de octubre de 2009; revisado: 9 de diciembre de 2009; aceptado: 11 de diciembre de 2009

## RESUMEN

Se caracterizan química y energéticamente diversas especies vegetales de elevada producción de biomasa (*Eucalyptus globulus*, tallos de girasol, *Chamaecytisus proliferus*, *Paulownia fortunei*, *Leucaena diversifolia* y *Arundo donax*) y se estudia el proceso de autohidrólisis en condiciones no isotermas en un marco general de evaluación de la valorización por fraccionamiento y aprovechamiento integral de las fracciones lignocelulósicas con posterior aprovechamiento energético de la fase sólida post-hidrólisis.

Los procesos de autohidrólisis se han revelado particularmente interesantes en el caso de las especies madereras estudiadas frente a las especies herbáceas con variaciones en la extracción de la fracción de xilano a 180°C entre el 19,7% de *Eucalyptus globulus* y el 36,8% de *Leucaena diversifolia* y a 200°C entre el 57,9% de *Paulownia fortunei* y el 79,1% de *Chamaecytisus proliferus*. Las especies madereras de corta rotación de cultivo ensayadas se manifiestan más susceptibles que la especie de referencia (*Eucalyptus globulus*) al proceso de autohidrólisis a bajas temperaturas.

La explotación de las especies madereras de corta rotación ensayadas por combustión directa de la fracción sólida post-autohidrólisis a 200°C aporta, además de la valorización inherente a los oligómeros y monosacáridos de la fracción líquida, un aumento del poder calorífico relativo de la fracción sólida post-autohidrólisis del 3,4% en *Paulownia fortunei* y 6,7% en *Leucaena diversifolia*.

**Palabras Clave:** Biomasa lignocelulósica, Autohidrólisis, Poder calorífico, Biorrefinería, *Leucaena diversifolia*, *Paulownia fortunei*.

## SUMMARY

Chemical and energetic properties of species with a high biomass production (*Eucalyptus globulus*, sunflower stalks,

*Chamaecytisus proliferus*, *Paulownia fortunei*, *Leucaena diversifolia* and *Arundo donax*) were determined. Also, the autohydrolysis process under non-isothermal conditions was studied in a general framework assessment of fractionation and integral utilization of lignocellulosic fractions and energetic use of the solid residue post-hydrolysis.

The autohydrolysis process was more suitable for woody species than for herbaceous species. The xilan extraction at 180°C and 200°C was between 19.7% for *Eucalyptus globulus* and 38.6% for *Leucaena diversifolia*, and between 57.9% for *Paulownia fortunei* and 79.1% for *Chamaecytisus proliferus*, respectively. The short rotation culture of woody species appear more susceptible than reference specie (*Eucalyptus globulus*) to autohydrolysis process at low temperature.

The liquid phase from autohydrolysis process at 200°C results in a valorizable mix of monosaccharides and oligomers. Also, for the solid residue post-autohydrolysis, an increase in heating value of 3.4% for *Paulownia fortunei* and 6.7% for *Leucaena diversifolia* was reported in this work.

**Keywords:** Lignocellulosic biomass, autohydrolysis, heating value, biorefinery, *Leucaena diversifolia*, *Paulownia fortunei*.

## RESUM

Es caracteritzen química i energèticament diverses espècies vegetals d'elevada producció de biomassa (*Eucalyptus globulus*, tiges de gira-sol, *Chamaecytisus proliferus*, *Paulownia fortunei*, *Leucaena diversifolia* i *Arundo donax*) i s'estudia el procés d'autohidròlisi en condicions no isotermes en un marc general d'avaluació de la valorització per fraccionament i aprofitament integral de les fraccions

\* Autor para correspondencia: Francisco López Baldovín. Universidad de Huelva. Avda. 3 de Marzo s/n 21071. Huelva. España. Tel.: 0034 959219988 Fax: 0034959219983 Email: baldovin@uhu.es

lignocel·lulòsiques amb posterior aprofitament energètic de la fase sòlida posterior a la hidròlisi.

Els processos d'autohidròlisi es revelen particularment interessants en el cas de les espècies fustaneres estudiades front a les espècies herbàcies, amb variacions en la extracció de la fracció de xil·la a 180°C entre el 19,7% d'*Eucalyptus globulus* i el 36,8% de *Leucaena diversifolia*, i a 200°C entre el 57,9% de *Paulownia fortunei* i el 79,% de *Chamaecytisus proliferus*. Les espècies fustaneres de rotació curta de conreu assajades es manifesten més susceptibles que l'espècie de referència (*Eucalyptus globulus*) al procés d'autohidròlisi a baixes temperatures.

L'explotació de les espècies fustaneres de rotació curta assajades per combustió directa de la fracció sòlida obtinguda en fer l'autohidròlisi a 200°C aporta, a més de la valorització inherent als oligòmers i monosacàrids de la fracció líquida, un augment del poder calorífic relatiu de la fracció sòlida posterior a l'autohidròlisi del 3,4% en *Paulownia fortunei* i 6,7% en *Leucaena diversifolia*.

**Mots clau:** Biomassa lignocel·lulòsica, autohidròlisi, poder calorífic, biorefineria, *Leucaena diversifolia*, *Paulownia fortunei*.

## 1. INTRODUCCIÓ

El model de desenvolupament social actualment predominant en la UE, en lo que a la utilització de los recursos naturals se refereix, resulta insostenible per estar basat primordialment en la utilització de combustibles fòssils, que ademés, lluevan asociados problemas como el cambio climático y el desarrollo de una cultura de consumo asentada en la explotación de dichos recursos no renovables. Es un déficit de materias primas global, particularmente acuciante en el sector energético y químico básico. Un desarrollo sostenible y la renovabilidad de los recursos pasa por la búsqueda y utilización de nuevas fuentes de recursos y productos químicos y de consumo donde la biomasa forestal lignocelulósica y en particular la de alta capacidad de producción de biomasa, se revela como una fuente necesaria de materias primas [1-3].

Para un uso eficiente de esta biomasa lignocelulósica, su fraccionamiento por etapas aparece como una de las posibilidades más interesante. El estado actual de la tecnología se encuentra en fases previas de lo que en el futuro podría ser una novedosa integración, coordinación y optimización de etapas de fraccionamiento consecutivas, llegando más allá del tradicional esquema de la "plataforma del azúcar" (que incluye etapas de hidrólisis enzimática y fermentación de la glucosa a etanol), hasta el concepto de "biorefinería de material lignocelulósico", con una incidencia importante sobre la obtención de derivados hemicelulósicos, celulósicos, de la lignina y en general, capaz de proveer un amplio rango de productos de forma similar a la refinería del petróleo [3].

La principal posibilidad del aprovechamiento industrial de la biomasa lignocelulósica, como combustible, para la producción de energía es una opción, pero problemas de transporte, sobreexplotación de recursos y sobre todo la competencia "económica" de otras fuentes de energía, hacen más eficiente la combinación de estas técnicas con un previo fraccionamiento por etapas y una posterior obtención de energía o de pasta celulósica. De las tres posibilidades básicas de fraccionamiento de los polisacáridos:

hidrólisis con ácidos, enzimática y por autohidrólisis, la última aparece prometedora 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 en el proceso de solubilización total o parcial de las hemicelulosas.

En este trabajo se ha considerado el estudio de seis materiales lignocelulósicos: *Eucalyptus globulus*, Tallos de girasol, *Chamaecytisus proliferus* (tagasaste), *Arundo donax*, *Leucaena diversifolia* y *Paulownia fortunei*, estos dos últimos, ejemplos de cultivos forestales de alto rendimiento susceptibles de explotarse en rotaciones cortas, de entre 1 y 3 años de crecimiento. Se ha planteado su utilización con fines agronómicos (mejora el suelo y la viabilidad de otros cultivos), energéticos, para la industria de pasta celulósica y papel y como una fuente alternativa de fibras celulósicas.

En el caso de *Leucaena diversifolia* se añade su carácter de "árbol leguminoso" [4, 5], efectos beneficiosos en la restauración de suelos degradados [6, 7], y propiedades adecuadas al cultivo intensivo. La variedad *Leucaena leucocephala* se encuentra ampliamente referenciada en la bibliografía [8-12], no así *L. diversifolia* [13-15]. *Paulownia* es una especie ampliamente utilizada para reforestación en China donde es un cultivo bien conocido desde hace más de 2600 años pero se ha naturalizado e introducido en países como Estados Unidos y otros lugares del mundo [16-18]. El género *Paulownia* cuenta con nueve especies. Puede considerarse un vegetal con una baja demanda de agua aunque no crece bien en zonas marginales [19, 20]. El objetivo de este trabajo es la caracterización química y energética de las seis especies vegetales reseñadas de elevada producción de biomasa y el estudio del proceso de autohidrólisis en condiciones no isotermas incluyendo el aprovechamiento energético de la fracción sólida posthidrólisis.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Acondicionamiento y caracterización de la materia prima

Las muestras de biomasa lignocelulósica se redujeron a astillas de unos 5 cm en trituradora, excepto las astillas de eucalipto que fueron suministradas por la empresa E.N.C.E. S.A. en un tamaño usado industrialmente en la obtención de pasta celulósica, para su posterior reducción a un tamaño de astillas entre 1 y 3 cm de longitud, utilizando un Molino Retsch SK 100.

"Un tamaño de partícula pequeño facilita el tratamiento, pero aumenta considerablemente el gasto energético en la molienda. Alternativamente, un tamaño grande puede dar lugar a limitaciones difusionales [21-23]. Lo usual en los trabajos de laboratorio son tamaños de partícula en el intervalo 0,5-10 mm para asegurar mayores extracciones de azúcares y oligómeros, pero se ha optado por un tamaño de varios centímetros más habitual a escala industrial o planta piloto."

Las seis materias primas utilizadas (*Eucalyptus globulus*, *Leucaena diversifolia*, Tallos de girasol, *Chamaecytisus proliferus* -tagasaste-, *Paulownia fortunei* y *Arundo donax*) se caracterizaron químicamente determinando: solubles en NaOH al 1% (TAPPI T-212), extracción etanol-benceno (TAPPI T-204), holocelulosa (método de Wise (1946) [24])

y cenizas (TAPPI T-211). Las muestras se sometieron a una hidrólisis ácida cuantitativa en dos etapas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72% y agua a 121°C en autoclave durante 60 min (TAPPI-249-em-85). La disolución se filtró, obteniendo una fase sólida que permite cuantificar la lignina Klason (TAPPI T-222), y una fase líquida apta de ser analizada mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (CLAE) con la que se determina su concentración de monómeros y oligómeros, usando una columna de intercambio iónico Aminex HPX-87H a 30°C con elución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M a una velocidad de flujo de 0,6 ml/min.

Para determinar el poder calorífico, se redujo el tamaño de muestra en un molino de laboratorio IKA MF10, utilizando un tamiz de salida con una luz de malla de 1 mm, y se almacenaron en bolsas de plástico herméticas para mantener estable su humedad. El poder calorífico se determina a volumen y presión constante, en base seca y húmeda, por combustión de la materia prima en un calorímetro Parr 3600 automatizado, mediante la aplicación de la Norma CEN/TS 14918:2005.

## 2.2. Tratamiento hidrotérmico.

Las diferentes materias primas se sometieron a un proceso de autohidrólisis con agua en un Reactor Parr 4843 de acero inoxidable de dos litros de capacidad, envuelto por una camisa con un sistema de resistencias eléctricas para la calefacción, y control automático de la temperatura mediante un serpentín interno de refrigeración dotado de electroválvulas para abrir el circuito, que también sirve para el enfriamiento del reactor una vez se ha alcanzado la temperatura seleccionada. De la fase líquida posthidrólisis, se filtra una primera alícuota a través de un filtro de membranas de 0,45 µm y se inyecta directamente en CLAE para determinar el contenido en monosacáridos y ácido acético. Una segunda alícuota se somete a una posthidrólisis cuantitativa con ácido sulfúrico al 96% a 121°C durante 1 hora antes del análisis por CLAE, para determinar su contenido en oligómeros. La fase sólida posthidrólisis se caracteriza energéticamente de la misma manera que se indicó en el apartado anterior.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Materias Primas

En la tabla 1 se muestran los resultados de caracterización química y poderes caloríficos superiores e inferiores a volumen constante para las seis materias primas ensayadas. El mayor contenido en holocelulosa lo presentó *Eucalyptus globulus*. Entre las cinco materias primas de crecimiento rápido (cosechadas tras uno o dos años de crecimiento) y con la excepción del *Arundo donax* que presentó los menores contenidos, las otras cuatro especies se mueven en un intervalo de variación de entre un 20,7% inferior al Eucalipto para *Paulownia fortunei* y entre un 8,7% y un 1,2% inferior para las otras tres especies. Son resultados similares o superiores a los que presentan otros materiales como la paja de trigo [25], *Miscanthus sinensis* [26] y otros resultados para *Paulownia fortunei* [20,27] que aparecen en la tabla 2. *P. fortunei* y *L. diversifolia* se han considerado de las materias primas más interesantes por su elevada capacidad de producción de biomasa [15] y

con vistas a su potencial utilización en el sector de la pasta celulósica [15,28].

Respecto al contenido en glucano, destacan *L. diversifolia* y *Chamaecytisus proliferus*, con valores solo un 14,2% y 12,2% inferiores al del *Eucalyptus globulus* respectivamente. Respecto a la lignina, todos los materiales presentan contenidos sustancialmente mejores, que los del eucalipto con excepción de *Paulownia fortunei* que presentó un contenido similar. Oscila entre el 26,9% inferior de *C. proliferus* y el 8,5% de *L. diversifolia*.

Los contenidos en hemicelulosas globalmente considerados (contenido en holocelulosa menos contenidos en glucano) oscilan en un estrecho rango entre el 41,4% de *C. proliferus* y el 34,8% de *Paulownia fortunei*. Excepción es el *Arundo donax*, con solo un 29,72% que apunta una menor susceptibilidad al proceso de autohidrólisis. Los contenidos en xilano de *Miscanthus sinensis*, Kenaf [26], *L. diversifolia*, *Paulownia*, *C. Proliferus* y *Arundo donax*, entre un 15,7% y un 19,9%, son similares entre ellos y superiores al contenido en xilano del eucalipto (18%) [29]. El valor más elevado de entre los materiales estudiados corresponde a los tallos de girasol (23,9%).

En el caso particular de *Paulownia fortunei* nuestros resultados difieren sustancialmente de los obtenidos por otros autores [27, 30]. Estos resultados dispares en la caracterización química pueden en parte achacarse a las diferencias climatológicas, disponibilidad de agua, edad de la planta y diferencias en la metodología analítica. De hecho, los autores anteriores no utilizan Cromatografía Líquida de Alta Eficacia. De los seis materias primas ensayadas *Paulownia fortunei* mostró uno de los contenidos más bajos en holocelulosa y el más elevado en lignina, mientras que los otros autores obtienen unos contenidos superiores en holocelulosa (78,8%) e inferiores lignina (22,1 y 22,4%) que son comparables con el resto de materiales y mejores que los del eucalipto. Finalmente, nuestros contenidos en xilano, arabano y grupos acetilo en *Paulownia fortunei* son similares a los encontrados en otras materias primas (tabla 2).

### 3.2. Autohidrólisis de las materias primas lignocelulósicas

En la tabla 3 se representan los resultados de la caracterización de las fases líquidas de las seis materias primas lignocelulósicas empleadas tras su procesamiento por autohidrólisis, en condiciones no isotermas, hasta los 180°C y 200°C. Se muestran los contenidos porcentuales de los distintos monómeros, grupos acetilo y oligómeros en las fases líquidas de la hidrólisis respecto a la cantidad presente de cada compuesto en la materia prima original o polímero del que deriva. También aparece el resultado del rendimiento del proceso de autohidrólisis entendido como rendimiento en fracción sólida respecto a la materia prima utilizada en el ensayo. Todos los resultados se han expresado en base seca.

Xilano y arabano, son los polímeros hemicelulósicos más afectados por los procesos de autohidrólisis a estas temperaturas. El menor y mayor grado de extracción del xilano a 180°C, de los tallos de girasol y *Leucaena diversifolia* respectivamente, se corresponde con unas concentraciones de 2,8 g/L y 7,7 g/L respectivamente

**Tabla 1.** Caracterización química de *Eucalyptus globulus*, *Paulownia Fortunei*, *Leucaena diversifolia*, *Arundo donax*, Tallos de girasol y *Chamaecytisus proliferus* (Tagasaste).

	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Leucaena diversifolia</i>	<i>Paulownia fortunei</i>	<i>Arundo donax</i>	Tallos de girasol	<i>Chamaecytisus proliferus</i>
Glucano, %	44,3	38,0	34,2	34,8	33,8	38,9
Lignina Klason %	27,1	24,8	27,2	23,0	19,9	19,8
Holocelulosa %	81,3	76,3	69,0	64,5	74,2	80,3
Xilano %	18,0	15,7	18,3	19,4	23,9	19,9
Arabano %	1,10	1,50	1,1	1,5	0,4	0,7
Grupos Acetilo %	3,3	3,3	3,3	3,4	4,3	4,4
Cenizas %	0,4	1,59	1,6	3,8	9,4	1,4
Poder calorífico superior (volumen constante) (J/g) en base seca	19324	19148	19843	19161	17260	19564
Poder calorífico superior (volumen constante) (J/g) en base húmeda	17556	17262	17997	16959	15413	17650

**Tabla 2.** Caracterización química de materias primas lignocelulosicas.

	<i>Arundo Donax</i> <sup>31</sup>	<i>Hibiscus cannabinus</i> <sup>26</sup>	<i>Populus</i> <sup>30</sup>	<i>Eucalyptus Globulus</i> <sup>29</sup>	Paja de trigo <sup>25</sup>	<i>Paulownia Fortunei</i> <sup>27,30</sup>	<i>Miscanthus sinensis</i> <sup>31</sup>
Glucano, %	30,5	40	36,3	53,4	55,4	48,3; 37,4	39,5
Lignina Klason %	15,8-22,0	13,4	19,3	-	-	22,1; 22,4	-
Holocelulosa %	-	-	-	-	76,2	78,8; 71,0	69,4
Xilano %	8,1	19	22,7	14,2	34,6		19
Arabano %	0,6	1,8	0,6	0,4	5,6		1,8

**Tabla 3.** Contenido porcentual de los distintos monómeros respecto a la cantidad presente de cada compuesto en la materia prima original o polímero del que deriva.

	Glucosa, %	Xilosa, %	Arabinosa, %	Grupos Acetilo, %
<i>Eucalyptus globulus</i> 180°	0,4	3,8	23,1	6,8
<i>Eucalyptus globulus</i> 200°	0,7	14,9	56,4	26,5
Tallos de girasol 180°	1,6	3,9	43,2	15,7
Tallos de girasol 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
% de azúcares disueltos de su fracción inicial				
	Rendimiento, %	Glucano, %	Xilano, %	Arabano, %
<i>Eucalyptus globulus</i> 180°	90,7	1,3	19,7	35,6
<i>Eucalyptus globulus</i> 200°	74,7	2,6	71,2	71,1
Tallos de girasol 180°	74,6	2,3	12,3	81,3
Tallos de girasol 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

en la fase líquida post-autohidrólisis. Son unos grados de extracción sustancialmente más elevados que los del glucano a 180°C que indica una interesante selectividad por la fracción hemicelulósica en estos procesos de autohidrólisis a 180°C. El eucalipto aparece como la materia prima menos susceptible a la hidrólisis (0,6 g/L en fase líquida postautohidrólisis) y el *C. proliferus* como la materia prima más susceptibles (3,3 g/L). A 200°C los grados de extracción del xilano se incrementan entre los apenas 9,9% puntos porcentuales del *Arundo donax* y los 51,5% de *Eucalyptus globulus*. Ello indica la susceptibilidad al tratamiento de autohidrólisis mayor para los materiales vegetales madereros anuales que para el *Eucalyptus globulus*. En estos materiales, a una temperatura de 180°C el polímero celulósico se ve afectado de una forma más importante que en *Eucalyptus globulus*, entre un 199% más en el caso de *Paulownia fortunei* y un 469% para el caso de *C. proliferus*. El comportamiento tras el proceso de autohidrólisis a 200°C sigue la misma pauta respondiendo a un comportamiento de mayor degradación del polímero celulósico (glucano) con la temperatura. El rendimiento de extracción en fase líquida a 180°C varía entre el 25,4% de los tallos de girasol y el 9,3% de *Eucalyptus globulus*, aunque con valores similares para los materiales madereros. El elevado rendimiento de los tallos de girasol es achacable al elevado contenido en cenizas, y de igual forma a la otra especie herbácea utilizada, *Arundo donax*. Como es lógico, el rendimiento de la extracción del proceso de autohidrólisis aumenta sustancialmente a 200°C, entre el 35,8% para los tallos de girasol y el 21,8% para *Arundo donax*, de nuevos con resultados muy similares para las especies madereras con valores entre el 29,0% y el 23,4%. Los incrementos porcentuales de la extracción en fase líquida del proceso entre 180°C y 200°C muestran una distinción entre las dos materiales no madereras (4,4 y 10,4%) y los madereros (14 y 16,2%). Puede concluirse la observación de una mayor predisposición a la obtención de mayores rendimientos a temperaturas elevadas con materiales madereros frente a los herbáceos ensayados.

### 3.3. Aprovechamiento energético de las fracciones sólidas post-autohidrólisis.

En la tabla 4 se presenta los resultados de caracterización energética adicionales a los presentados en la tabla 1 sobre los contenidos en cenizas y poder calorífico superior a volumen constante de las materias primas, en base seca y húmeda.

Los poderes caloríficos superiores a volumen constante en base seca apenas varían en un margen del 3,5% a excepción de los tallos de girasol que si presentan un valor un 13% inferior respecto a *Paulownia fortunei* que es el material que presenta un mayor valor del poder calorífico superior a volumen constante. En base húmeda la relación entre los poderes caloríficos a volumen constante es similar, pero se observa una disminución relativa de la cantidad de energía que podría obtenerse de los materiales herbáceos frente a los leñosos. Dado que todos los materiales se han sometido al mismo proceso de acondicionamiento, ello revela una mayor higroscopicidad de los materiales herbáceos ensayados o una mayor necesidad de tiempo de acondicionamiento, lo que unido a su menor densidad específica los desaconsejaría como cultivos energéticos frente a los materiales madereros de corta rotación ensayados. Destaca el interesante resultado del incremento del poder calorífico, a volumen constante en base seca, de la fracción sólida post-autohidrólisis al pasar de 180°C a 200°C para una misma materia prima, entre el 1,2% de *Arundo donax* (que presenta un comportamiento similar a los tallos de girasol) y el 6,7% de *Leucaena diversifolia* o el 3,4% de *Paulownia fortunei* frente al 2,2% de *Eucalyptus globulus*. Ello indica una potencialmente interesante valorización de la fracción líquida post-autohidrólisis a la vez que si se destinase el residuo sólido al aprovechamiento energético directo la pérdida de rendimiento energético sería menor que la disminución másica de materia prima o lo que es lo mismo, se consigue que una fracción sólida con un mayor poder calorífico.

Tabla 4. Caracterización calorimétrica de las fracciones sólidas post-autohidrólisis.

	Poder calorífico superior a volumen constante en base seca: (J/g)	Poder calorífico superior a volumen constante en base húmeda: (J/g)	Poder calorífico inferior a presión constante en base seca: (J/g)	Poder calorífico inferior a presión constante base húmeda: (J/g)	
Posthidrólisis	<i>Eucalyptus globulus</i> 180°	19364	18287	18013	16877
	<i>Eucalyptus globulus</i> 200°	19732	18797	18382	17396
	<i>Paulownia fortunei</i> 180°	19812	18584	18462	17167
	<i>Paulownia fortunei</i> 200°	20487	19376	19137	17968
	<i>Chamaecytisus proliferus</i> 180°	19452	18488	18102	17084
	<i>Chamaecytisus proliferus</i> 200°	19902	18751	18552	17338
	<i>Leucaena diversifolia</i> 180°	19295	17938	17745	16522
	<i>Leucaena diversifolia</i> 200°	19856	18870	18506	17467
	Tallo de girasol 180°	19044	17282	17694	15832
	Tallo de girasol 200°	19048	18098	17697	16694
	<i>Arundo donax</i> 180°	19164	18110	17814	16700
	<i>Arundo donax</i> 200°	19364	18206	18020	16791

#### 4. CONCLUSIONES

Los procesos de autohidrólisis se han revelado particularmente interesantes en el caso de las especies madereras estudiadas frente a las especies herbáceas con variaciones en la extracción de la fracción de xilano a 180°C entre el 19,7% de *Eucalyptus globulus* y el 36,8% de *Leucaena diversifolia* y a 200°C entre el 57,9% de *Paulownia fortunei* y el 79,1 de *Chamaecytisus proliferus*.

Las especies madereras de corta rotación de cultivo ensayados se manifiestan más susceptibles que la especie de referencia (*Eucalyptus globulus*) al proceso de autohidrólisis a bajas temperaturas. *Leucaena diversifolia* y *Chamaecytisus proliferus* acusan importante procesos de degradación del polímero celulósico a 200°C mientras que con *Paulownia fortunei* se obtienen unos niveles de monómeros y oligómeros en fase líquida similares a los de *Eucalyptus globulus* con unos porcentajes de extracción de xilosa respecto al contenido de xilano en la materia prima a 180°C (4,0 %) incluso superiores a los de *Eucalyptus globulus* y un relativo mantenimiento de la integridad del polímero celulósico (glucano) en comparación con las otras especies madereras de corta rotación de cultivo.

La explotación de las especies madereras de corta rotación ensayadas por combustión directa de la fracción sólida post-autohidrólisis a 200°C aporta, además de la valorización inherente a los oligómeros y monosacáridos de la fracción líquida, un aumento del poder calorífico relativo de la fracción sólida post-autohidrólisis del 3,4% en *Paulownia fortunei* y 6,7% en *Leucaena diversifolia*.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de la CI-CYT-FEDER (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología del Gobierno Español - Fondo Europeo de Desarrollo Regional), los proyectos número CTQ2006-10329/PPQ y AGL2009-13113 y al Ministerio de España de Educación y Ciencia para la financiación adicional de los programas Ramón y Cajal, Juan de la Cierva y Formación del Profesorado Universitario.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- Clark, J.H. Perspective Green Chemistry for the second generation biorefinery-sustainable chemical manufacturing based on biomass. *J Chem Technol Biotechnol*, 82, 603-609 (2007).
- Jefferson, M. Sustainable energy development : performance and prospects. *Renew. Energy*, 31, 571-582 (2006).
- 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. Toward an integrated straw-based biorefinery. *Biofuels, Bioprod Biorefin*, 1, 245-254 (2007).
- Rout G.R., Samantaray S., Das, P. Chromium, nickel and zinc tolerance in *Leucaena leucocephala* (K8). *Silvae Genet*, 48, 3-4 (1999).
- Ma, Y., Dickinson, N. M., Wong, M. H. Interactions between earthworms, trees, soil nutrition and metal mobility in amended Pb/Zn mine tailings from Guangdong, China. *Soil Biol Biochem* 35 (10), 1369-1379 (2003).
- Vanlauwe B., Sanginga N., Merckx R. Recovery of *Leucaena* and *Dactyladenia* residue 15N in alley cropping systems. *Soil Sci. Soc. Am. J*, 62, 454-460 (1998).
- Sharma, N.K., Singh, P.N., Tyagi, P.C. Mohan, S.C. Effect of leucaena mulch on soil-water use and wheat yield. *Agric. Water Manage.* 35 (3), 191-2000 (1998).
- Malik, R.S., Dutt, D., Tyagi, C.H., Jindal, A.K., Laksharia, L.K. Morphological, anatomical and chemical characteristics of *Leucaena Leucocephala* and its impact on pulp and paper making properties. *J Sci Ind Res* 63 (2), 125-133 (2004),
- González, M., Tejado, A., Peña, C., Labidi, J. Organosolv Pulping Process Simulations. *Ind Eng Chem Res*, 47, 1903-1909 (2008),
- Shibahare, P.K. and Patel, M. AQ Pulping and ECF Bleaching of Hard Woods with Bark, *IPPTA*, 14 (2), 19-30 (2002).
- Gillah, P.R., Ishengoma, R.C. Kraft pulping of *Leucaena leucocephala* grown in Morogoro, Tanzania, *Holz Als Roh-Und Werkst.*, 51(5), 353-356 (1993).
- Gillah, P.R., Ishengoma, R.C., Bleaching of kraft pulps from *Leucaena leucocephala* grown in Tanzania, *Holz Als Roh-Und Werkst.*, 53(6), 389-391 (1995).
- Díaz M.J., García M.M., Eugenio M.E., Tapias R., Fernandez M., López F. Variations in fiber length and some pulp chemical properties of *Leucaena* varieties. *Ind Crops Prod*, 26, 142-150 (2007).
- López F., García M.M., Yáñez, R., Tapias R., Fernández M., Díaz M.J., *Leucaena* species valoration for biomass and paper production in one and two year harvest. *Bioresour. Technol.* 99, 4846-4853 (2008).
- López, F., García, J.C., Pérez, A., García, M.M., Fera, M.J.; Tapias, R. *Leucaena diversifolia* a new raw material for paper production by soda-ethanol pulping process. *Chem Eng Res Des.* (en prensa) (2009).
- Bergmann, B.A. Five years of *Paulownia* field trials in North Caroline. *New Forest.* 25, 185-199 (2003).
- Johnson, J.E., Mitchem, D.O., Kreh, R. Establishing royal *Paulownia* on the Virginia Piedmont. *New Forest.* 25, 11-23 (2003).
- Ayan, S., Sivacioglu, A., Bilir, N. Growth variation of *Paulownia Sieb.* And Zucc. Species and origins at the nursery stage in Kastamonu-Turkey. *J. Environ. Biol.* 27 (3), 499-504 (2006).
- Olson, J.R., Carpenter, S.B. Specific gravity, fiber length and extractive content of young *Paulownia*. *Wood Fiber Sci* 17 (4), 428-438 (1985).
- Jiménez, L., Rodríguez, A., Ferrer, J.L., Pérez, A., Angulo, V. La *Paulownia*: una planta de rápido crecimiento como materia prima para la fabricación de papel. *Afinidad.* 62 (516), 100-105 (2005).
- Brownell, H.H., Yu, E.K.C. y Saddler, J.N. Steam explosion pretreatment of wood: effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop. *Biotechnol. Bioeng.*, 28: 792- 801. (1986).
- Ballesteros, I., Oliva, J.M., Navarro, A.A., González, A., Carrasco, J., Ballesteros, M. Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 84- 86: 97- 100. (2000).

- 
23. Ashutosh Mittal, Siddharth G. Chatterjee, Gary M.Scott, Thomas E.Amidon. Modeling xylan solubilization during auto hydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer. *Chem. Eng. Sci.* 64, 3031 - 3041, (2009).
  24. Wise, LE; Murphy, M; Daddieco, AA. Chlorite holo-cellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Technical Association Papers* 29, 210–218.(1946).
  25. Pan X.J. y Sano Y. Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process. *Bioresou. Technol.* 96 (11): 1256-1263 (2005).
  26. Ververis C., Georghiou K., Christodoulakis N., Santas P. y Santas R. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Ind Crops Products* 19 (3): 245-254 (2004).
  27. Kalaycioglu, H., Deniz, I., Hiziroglu, S., Some of the properties of particleboard made from Paulownia. *J Wood Sci* 51 (4), 410-414 (2005).
  28. Caparrós, S., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F., Jiménez, L. New perspective for Paulownia fortunei L. valorisation of autohydrolysis and pulping processes. *Biore-sour. Technol.*, 99,741-749 (2008).
  29. Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. *Carbohydr. Polym.*, 60 (4), 489-497 (2005).
  30. Jiménez, L., Jiménez, R., Rodríguez, A., Calero, A., Mutjé, P. Materias primas no madereras para la fabricación de papel. *Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research*. Paper, DC332. São Paulo. Brasil (2002).
  31. Shatalov, A.A. y Pereira, H. Carbohydrate behaviour of Arundo donax L. in ethanol-alkali medium of variable composition during organosolv delignification. *Carbohydrates Polymer*, 49 (3), 331 (2002).