



Universidad
de La Laguna

Escuela Superior de
Ingeniería y Tecnología
Sección de Ingeniería Industrial

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE BIOMASA FORESTAL. SEPARACIÓN DE COMPONENTES

Trabajo de Fin de Grado

Autor: Noemí Mora Fernández

Tutores: Andrea Brito Alayón y Douglas Escalante Ayala

Septiembre 2016

Índice

Capítulo 1. Resumen	5
Capítulo 2. Introducción	9
2.1. Biomasa como materia prima	11
2.1.1. Biomasa forestal	12
2.1.2. Composición de la biomasa forestal	13
2.1.3. Aprovechamiento energético de la biomasa forestal	16
2.1.4. Aplicaciones a escala industrial	18
2.2. Situación en Canarias	19
2.2.1. Tipos de residuo generados	20
2.2.2. Residuos forestales actuales	22
2.2.3. Residuos forestales potenciales	24
2.2.4. Generación de residuos. Previsión de futuro	25
2.3. Objetivos	26
Capítulo 3. Metodología experimental	27
3.1. Materias primas utilizadas	29
3.1.1. Residuo de Clara de Pino	29
3.1.2. Residuo de Monteverde	30
3.2. Homogeneización de las muestras	30
3.3. Métodos de caracterización de las materias primas	31
3.3.1. Contenido en humedad	31
3.3.2. Contenido en cenizas	31
3.3.3. Contenido en materia extraíble	33
3.3.4. Contenido en componentes mayoritarios	36
3.4. Análisis de los productos obtenidos.....	43
Capítulo 4. Resultados y Discusión	45
4.1. Contenido en humedad y ceniza de la Clara de Pino	47
4.1.1. Estudio del contenido en humedad	47
4.1.2. Estudio del contenido en ceniza	48
4.2. Estudio del método de separación de componentes	54
4.2.1. Separación de extraíbles	55

4.2.2. Separación de componentes mayoritarios según Ruta 1	57
4.2.3. Separación de componentes mayoritarios según Ruta 2	63
4.2.4. Comparación entre las Rutas 1 y 2	67
4.3. Separación de componentes con método optimizado	68
4.3.1. Residuo de Clara de Pino de Las Raíces	68
4.3.2. Residuo de Monteverde	70
4.3.3. Comparación entre las biomásas estudiadas	72
Capítulo 5. Conclusiones	75
Capítulo 6. Bibliografía	81
Anexo I	87
Anexo II	93

Capítulo 1. Resumen

Resumen

Actualmente, la mayoría de los recursos energéticos utilizados en el mundo son de origen fósil, pero el aumento de su consumo y el impacto medioambiental que tiene su uso promueven el estudio y desarrollo de nuevos combustibles ecológicos.

De acuerdo a esto, la biomasa forestal, producida a través de la fotosíntesis vegetal, desempeña un papel importante debido a los componentes de gran utilidad por los que está constituida (celulosa y hemicelulosa), su alta disponibilidad, con una producción estimada de 200.000 millones de toneladas anuales en el mundo, y su naturaleza renovable.

En este sentido, el Plan de Fomento de las Energías Renovables 2005-2010 y la Ley 43/2003 del Gobierno de España, promueven el uso de esta materia prima para alcanzar los objetivos establecidos en la Unión Europea relacionados con las energías renovables.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha analizado la producción de biomasa forestal que se produce en las Islas Canarias, seleccionando los residuos de Clara de Pino y Monteverde para analizar su posible aprovechamiento para obtener holocelulosa, que posteriormente pueda ser utilizada para la obtención de productos energéticos.

Se ha estudiado cuales pueden ser las mejores condiciones del tratamiento de hidrólisis necesario, utilizando dos vías diferentes de proceso con dos disolventes de extracción, Acetona y Agua y la mezcla Etanol/Tolueno, y analizando sus rendimientos en holocelulosa.

Abstract

At present, the most of the energetic resources used in the world are fossil fuels, the increase of the consumption and the environmental impact produced with its use promote the search and the development of new ecological fuels.

According to this, the forest biomass, produced by the vegetal photosynthesis, plays an important role due the useful components that it has (cellulose and hemicellulose), its high availability, with an estimated production of 200000 million of tons each year around the world, and its renewable nature.

In this sense, the “Plan de Fomento de las Energías Renovables 2005-2010” and the Law 43/2003 of the Government of Spain, promote the use of this raw material to achieve the objectives established by the European Union related to the renewable energies.

In this Final Degree Work the production of forest biomass in The Canary Islands has been analysed and the “Clara de Pino” and “Monteverde” wastes have been selected to study its possible use to obtain holocellulose, which in a later stage could be used to obtain energetic products.

Two different process routes have been used with two extraction solvents mixtures, Acetone and Water and Ethanol/Toluene, and the yield in holocellulose has been analysed.

Capítulo 2. Introducción

Uno de los principales retos de la industria energética para el siglo XXI consiste en dar satisfacción a una demanda cada vez mayor y más exigente de energía, a la par que se reducen las emisiones de gases con efecto invernadero para poder afrontar el calentamiento global.

Actualmente la mayoría de los recursos energéticos empleados en el mundo tienen origen fósil, si bien los problemas derivados de su explotación y las desfavorables implicaciones medioambientales derivadas de una cultura de consumo asentada en la explotación de recursos no renovables, se están convirtiendo en una importante fuerza impulsora para la búsqueda de nuevas alternativas.

Así, el camino hacia un desarrollo sostenible de los recursos pasa por la búsqueda y utilización de nuevas fuentes de recursos, productos químicos y de consumo, donde la biomasa, y en particular la biomasa lignocelulósica, se revela como una fuente de materias primas que presenta importantes y destacables características que la hacen interesante como potencial recurso energético. De hecho, ante el declive de las fuentes de combustibles fósiles, está reconocida como la mayor fuente de energía renovable del mundo (Özçimen D., 2004; Jefferson B., 2006; Semelsberger T.A., 2007).

2.1 Biomasa como materia prima

La *Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588* define la *biomasa* como *todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización*. En el contexto energético, la biomasa puede considerarse como la materia orgánica utilizable como fuente energética.

La biomasa se produce como consecuencia de la fotosíntesis vegetal, en una cantidad aproximada anual de 200.000 millones de toneladas en el mundo (Ragauskas A.J. et al., 2006), suficiente para cubrir varias decenas de veces la demanda de energía equivalente al petróleo consumido anualmente a escala mundial (Melero J.A. et al., 2014).

Además de su elevada disponibilidad, entre las características más destacables de esta materia prima se encuentran su naturaleza renovable y la amplia distribución a lo largo de la práctica totalidad del planeta.

Respecto al aspecto ambiental, las políticas actuales en materia energética se encaminan, cada vez más, hacia el uso de esta materia prima. La *Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables*, establece un marco común para el fomento de la energía procedente de fuentes renovables y fija como objetivos nacionales obligatorios para el año 2020 alcanzar una cuota del 20 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea y una cuota del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de combustibles para el transporte en cada Estado miembro.

Por su amplia definición, la biomasa abarca un conjunto de materias orgánicas de diversos orígenes y con características muy diferentes. La clasificación de la biomasa en función de su origen propuesta por Álvarez A. et al. (2012) se recoge en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Clasificación de la biomasa en función de su origen (Álvarez A. et al., 2012)

Tipos	Origen	Especies
Cultivos energéticos	Agrícolas	Cardo, sorgo, girasol, soja, maíz, etc.
	Forestales	Sauces, eucaliptos, robinias, etc.
Restos de tratamientos silvícolas	Podas, claras, clareos, restos de cortas finales	Especies forestales de los montes
Restos de industrias forestales	Industrias de transformación de la madera	Especies de madera utilizada por las industrias

2.1.1 Biomasa forestal

Se considera biomasa forestal a la fracción biodegradable de los productos, subproductos y residuos provenientes de la silvicultura aplicada a la vegetación que cubre los terrenos forestales.

Esta biomasa tiene su origen en la fotosíntesis realizada por las hojas de los árboles, donde la utilización de la energía solar, agua y CO₂ da origen a compuestos orgánicos y a oxígeno. La capacidad de renovarse cuando es gestionada de forma sostenible a lo largo del tiempo la convierte en una energía inagotable y con un balance de emisiones de CO₂ nulo.

La biomasa de origen forestal proviene de las actividades de explotación forestal y de la necesidad de realizar trabajos de mantenimiento y limpieza de los bosques y las masas

forestales, mediante aclarados, podas, limpiezas de bosques, etc. Por lo tanto, también promueve el reciclaje de residuos, mejora la calidad de las masas forestales y minimiza el riesgo de incendios.

Además, desde un punto de vista socioeconómico, la producción de biomasa forestal favorece la generación de puestos de trabajo, creando empleos dentro de la cadena de producción. Asimismo, una gran parte de los puestos de trabajo se vinculan al medio rural, minimizando las tendencias al despoblamiento en estas áreas.

2.1.2 Composición de la biomasa forestal

La biomasa está formada principalmente por compuestos estructurales o mayoritarios (celulosa, hemicelulosa y lignina) y no estructurales o minoritarios (agua, materia inorgánica no extraíble y extraíbles). La composición y porcentajes de los componentes varían entre las especies de plantas, incluso entre la edad y la etapa de crecimiento (Melero J.A. et al., 2014).

Los compuestos estructurales se producen de forma conjunta y constituyen la llamada biomasa lignocelulósica, siendo ésta la forma más común en la que los polisacáridos se presentan en la naturaleza. La lignocelulosa es por tanto una mezcla de tres componentes mayoritarios: celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-40%), ambos polisacáridos, y lignina (10-25%), polímero complejo formado a partir de diferentes unidades de tipo aromático. Estos compuestos conforman a su vez la pared celular de las plantas y según Doherty W. et al. (2011) estarían interrelacionados entre sí como se muestra en la Figura 2.1.

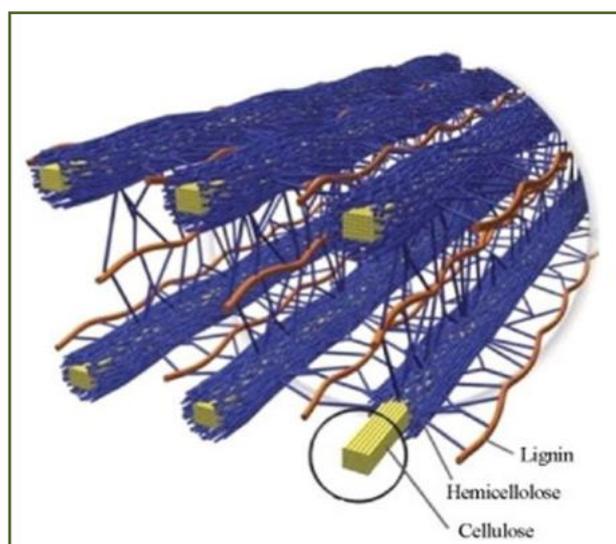


Figura 2.1. Posible ordenación espacial de los componentes principales de la biomasa lignocelulósica (Doherty W. et al., 2011)

Como se puede observar, la celulosa se encuentra en forma de fibras alargadas, rodeada por la hemicelulosa que forma una especie de red en torno a ella. La lignina, por su parte, se sitúa entre las "cuerdas" formadas por la asociación de celulosa y hemicelulosa.

- Celulosa:

La celulosa es un homopolisacárido compuesto por unidades de D-glucosa que están unidas por enlaces glicosídicos, tal y como se muestra en la Figura 2.2.

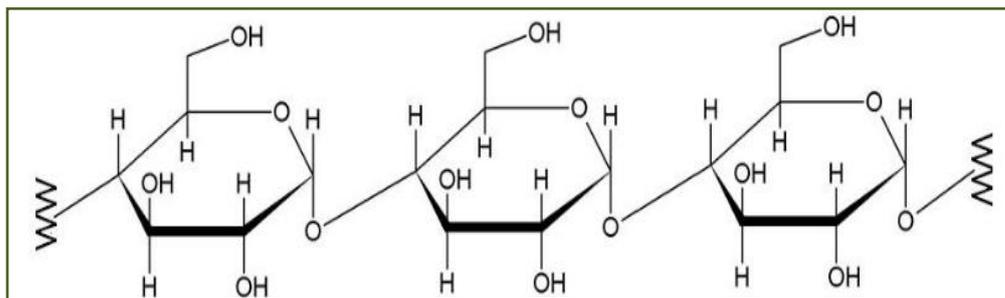


Figura 2.2. Estructura de la celulosa (Álvarez A. et al., 2012)

La celulosa es la estructura básica de las células de las plantas y el principal componente de la pared celular. Las moléculas de celulosa tienden a formar puentes de hidrógeno que permiten una estructura fibrilar de alta cristalinidad y son difíciles de penetrar por disolventes y reactivos. Por el contrario, las zonas amorfas, más desordenadas, son más reactivas.

A pesar de que ésta presenta la misma composición química que el almidón, $(C_6H_{10}O_5)_n$, difiere de él en la configuración del enlace entre unidades de hexosa adyacentes. Las uniones son, en este caso, de tipo β , que derivan en la ausencia de ramificaciones, por lo que la celulosa es un polímero lineal de D-glucopiranososa. Esta configuración permite que las cadenas poliméricas de glucosa interaccionen entre sí formando haces rígidos, siendo éste el origen de la consistencia de la lignocelulosa así como la causa por la que, siendo el almidón fácilmente hidrolizable, la celulosa sea mucho más difícil de ser hidrolizada debido a su cristalinidad y difícil acceso por parte del agua y los catalizadores a los enlaces glucósido a romper (Melero J.A. et al., 2014).

- Hemicelulosa:

La hemicelulosa es un heteropolisacárido constituido por unidades diferentes de monosacáridos (pentoxas, hexosas y ácidos urónicos) unidos entre sí por enlaces glicosídicos.

La hemicelulosa es, por otro lado, un polisacárido relativamente amorfo, formado tanto por hexosas como por pentosas, fuertemente ramificado y fácil de despolimerizar hasta sus constituyentes fundamentales mediante productos químicos o mediante un simple calentamiento en medio acuoso. Su función en el material lignocelulósico es de “relleno”, ocupando el espacio entre los haces de cadenas de celulosa (Melero J.A. et al., 2014).

- Lignina:

La lignina es el pegamento que une la celulosa y hemicelulosa, proporcionando una estructura rígida que forma las paredes de las células vegetales. La lignina es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado, formado por alcoholes aromáticos que da soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales, y es altamente resistente a la degradación química y biológica (Aro N. et al., 2005).

Su composición es muy compleja, aunque puede ser descrita como la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico), los cuales se muestran en la Figura 2.3.

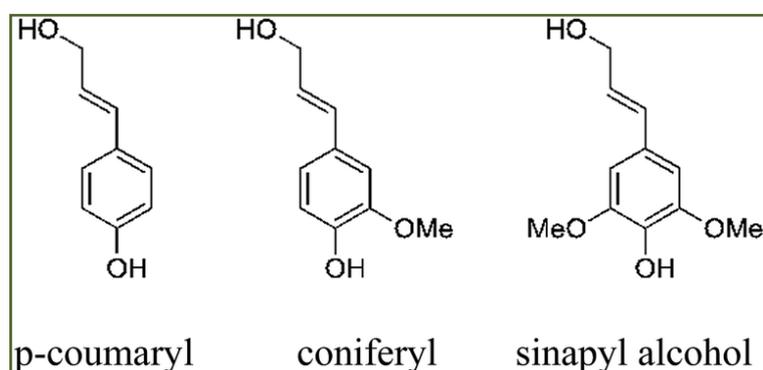


Figura 2.3. Principales alcoholes fenilpropílicos presentes en la lignina (Álvarez A. et al., 2012)

La lignina es un producto sin mucho valor comercial, excepto por su uso como combustible en el proceso de obtención de la pasta papelera Kraft, y hoy en día recibe relativamente poca atención como materia prima aprovechable (Melero J.A. et al., 2014).

- Extraíbles:

Se conoce como extraíbles a un grupo de compuestos que pueden influir en la calidad y algunas propiedades de la madera, tales como: color, olor, durabilidad, adhesión, secado y decoloración.

Estos compuestos son de diferentes clases, pudiendo dividirse de manera sencilla en orgánicos e inorgánicos. En los compuestos orgánicos extraíbles se incluyen, entre otros, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, glicéridos y compuestos nitrogenados (Álvarez A. et al., 2012).

Teniendo en cuenta todos estos constituyentes, la composición aproximada de la biomasa según Melero J.A. et al (2014) podría definirse como: 75% de carbohidratos, 20% de lignina y 5% de otras sustancias menores, entre las que estarían como mayoritarias las grasas, aceites y ceras, es decir, el material oleaginoso.

2.1.3 Aprovechamiento energético de la biomasa forestal

Actualmente la utilización industrial mayoritaria del material lignocelulósico pasa por su aprovechamiento energético y por el sector de la pasta celulósica y el papel. Así, actualmente se encuentran bien definidas las siguientes opciones tecnológicas:

- Combustión para producción de energía, uso más antiguo dado al material lignocelulósico. El rendimiento es bajo, pero interesante como fuente energética renovable alternativa a los combustibles fósiles (López F. et al., 2008). Aunque la combustión libera CO₂ que aumenta el efecto invernadero, se considera compensado por la fijación previa mediante la fotosíntesis (Mai C. et al., 2004).
- Gasificación del material utilizando temperaturas de aproximadamente 750-1000 °C. Se obtiene un gas de síntesis que puede ser utilizado para la producción de energía con rendimientos del 30-65% (López F. et al., 2008), o para la producción de metanol (de aplicación como combustible para transporte), amoníaco o metano.
- Pirolisis de la biomasa en medios deficientes en oxígeno a temperaturas del orden de 500 °C. Se obtiene carbón activo como fase sólida y un aceite pirolítico, con rendimientos que pueden superar el 75%, que se puede emplear como combustible o para posteriores transformaciones químicas (S. Czernik et al., 2000).
- Licuefacción de la biomasa a temperaturas del orden de 300-400 °C y altas presiones (120-200 bar) durante 5-15 minutos. Se obtiene una fase líquida con un poder calorífico muy superior al de la biomasa inicial. Los rendimientos energéticos alcanzan el 75% (Goudriaan F. et al., 2000).

La alternativa al aprovechamiento de la biomasa indicado, realizado en un solo proceso generalmente térmico (gasificación, pirolisis, etc.), la constituye su aprovechamiento integral por fraccionamiento. De hecho, 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 o combustión completa o de fracciones residuales, etc.) se postula como la única vía para disponer de una fuente abundante de materias primas en cantidad apreciable (Kim S. and Dale B.L., 2004).

Hasta ahora, este tipo de tratamiento ha presentado la dificultad de separar los principales componentes mediante técnicas de separación tales como la destilación, precipitación, cristalización o extracción, sin degradar la estructura química de algunos de ellos. Esto es debido a la compleja estructura, composición y red de enlaces químicos y físicos de la materia prima (López F. et al., 2008).

La identificación de los mejores pretratamientos o etapas de fraccionamiento del material lignocelulósico constituye uno de los campos de trabajo más interesantes de investigación y desarrollo científico (Mosier N. et al., 2005).

Bajo este esquema de aprovechamiento integral fraccionado, López F. et al. (2008) hace referencia a una recopilación de métodos, distinguiendo según la principal fracción del material que se degrade, métodos de deslignificación (solubilizan ligninas) y métodos de hidrólisis (solubilizan polisacáridos).

Así, se plantean distintas posibilidades según se secuencien etapas de hidrólisis (de hemicelulosas y/o celulosas) y deslignificación. Si se opta por una primera etapa de pretratamiento, de hidrólisis de los polisacáridos, los métodos pueden clasificarse en:

- Métodos enzimáticos para hidrólisis de la celulosa. Dado el ordenamiento estructural de las moléculas de celulosa es preciso modificar su cristalinidad para favorecer la accesibilidad de las enzimas y que la despolimerización suceda en un tiempo razonable (López F. et al., 2008).
- Métodos hidrotérmicos. Utilizan agua a elevada temperatura, produciendo la hidrólisis de los grupos acetilo a ácido acético. Este ácido actúa como catalizador produciéndose la solubilización total o parcial de las hemicelulosas (autohidrólisis). 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 la lignina

dejando la celulosa en fase sólida y también con algún disolvente orgánico que realice esa deslignificación (Nguyen Q. et al., 2000; Caparrós S., 2007; Caparrós S., 2005).

Sin embargo, hay que tener en cuenta que el aprovechamiento de la biomasa depende en gran medida de los costes asociados a los procedimientos de obtención, extracción y transporte. Por ejemplo, sería deseable la minimización de la utilización de reactivos químicos externos en las fases de separación.

Es por ello que resulta esencial disponer de conocimientos de calidad sobre los parámetros que definen estos costes, de manera que la planificación del aprovechamiento de la biomasa sea económicamente viable.

2.1.4 Aplicaciones a escala industrial

Muchas de las aplicaciones de la biomasa a gran escala pasan por fraccionamiento en sus componentes principales. Así, se obtienen fracciones ricas en celulosa, hemicelulosa y lignina. De entre ellos, el componente más estudiado es la celulosa, dada su condición de componente mayoritario y la simplicidad de su constitución química en relación con la de la lignina.

Entre los productos que se pueden obtener a partir del fraccionamiento del material lignocelulósico cabe destacar:

- Medios fermentables a partir de oligómeros, xilosa y arabinosa, que a su vez pueden fermentarse a productos de alto valor añadido como el etanol (combustible) o el xilitol (Rivas B. et al., 2002).
- Pasta de papel, compost.
- Xilooligómeros. Fracción mayoritaria con aplicaciones alimentarias y farmacéuticas (Vázquez M.J. et al., 2001) por sus propiedades prebióticas, al ser sustrato preferente para las bifidobacterias e inhibir el crecimiento de *Clostridium* (Izumi Y. and Kojo A., 2003).
- Furfural. Intermediario químico para la manufactura de polímeros, alcohol furfúrico y tetrahidrofurano, y principal producto de degradación de las hemicelulosas (Vila C. et al., 2003).

Por otro lado, una de las estrategias más valoradas por su carácter de renovabilidad y sostenibilidad para valorizar de forma integral la biomasa lignocelulósica, consiste en la aplicación de tratamientos de hidrólisis que permiten obtener etanol (biocombustible o bioetanol) susceptible de uso como combustible para vehículos de transporte (Hamelinck C.H. et al., 2006).

Actualmente existe una línea de investigación en desarrollo que trata de obtener nuevos procesos de hidrólisis de la biomasa vegetal para alcanzar altos rendimientos de holocelulosa, la cual tratada mediante procesos catalíticos, daría lugar a productos de 5 ó 6 átomos de carbono convertibles en el denominado "Green Diesel".

2.2 Situación en Canarias

En las Islas Canarias, el aprovechamiento de la biomasa forestal presenta un gran potencial, si bien ha de estar basado en la ordenación y planificación de los montes, de manera que se logre una explotación equilibrada y acorde con la potencialidad de los ecosistemas forestales.

Las características forestales de la Comunidad Canaria van a condicionar las cantidades de residuos forestales generados, siendo la escasa actividad económica forestal, los trabajos de limpieza y conservación de los montes, los trabajos de repoblación forestal y los de protección contra incendios y de defensa contra la erosión, las principales fuentes de generación de los mismos.

Según datos incluidos en el Plan Forestal de Canarias, la superficie en hectáreas referente a la categoría de vegetación y usos del suelo correspondiente a Forestal arbolado para cada una de las islas occidentales y Gran Canaria, sería la reflejada en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Superficie forestal arbolada en Canarias (Fuente: Plan Forestal de Canarias)

FORESTAL ARBOLADO	G. Canaria	Tenerife	La Gomera	La Palma	El Hierro
Propiedad pública	10.239,1	31.758,1	4.343,8	13.566,4	4.107,9
Propiedad privada	5.729,3	16.501,6	5.063,3	18.273,3	2.378,9
TOTAL	15.968,4	48.259,7	9.407,1	31.839,7	6.486,8

Hoy en día, los aprovechamientos tradicionales en los pinares canarios se limitan a la corta de ejemplares dañados por el fuego u otros ejemplares aislados con unos reducidos

aprovechamientos sobre terreno particular y monte alto, cuyos residuos quedan en su mayoría a pie de monte para luego ser incinerados sin aprovechamiento energético, produciendo contaminación por humos y olores. En otros casos son astillados para su aplicación en camas y forraje de ganado, o para extenderlo directamente en los cultivos.

En definitiva, puede concretarse que en la actualidad los residuos forestales producidos por estos aprovechamientos tradicionales han conservado como destino final la ganadería y la agricultura, sectores con una clara tendencia a decrecer por el tipo de desarrollo alcanzado. Esta situación quedaría reflejada en la Figura 2.4.

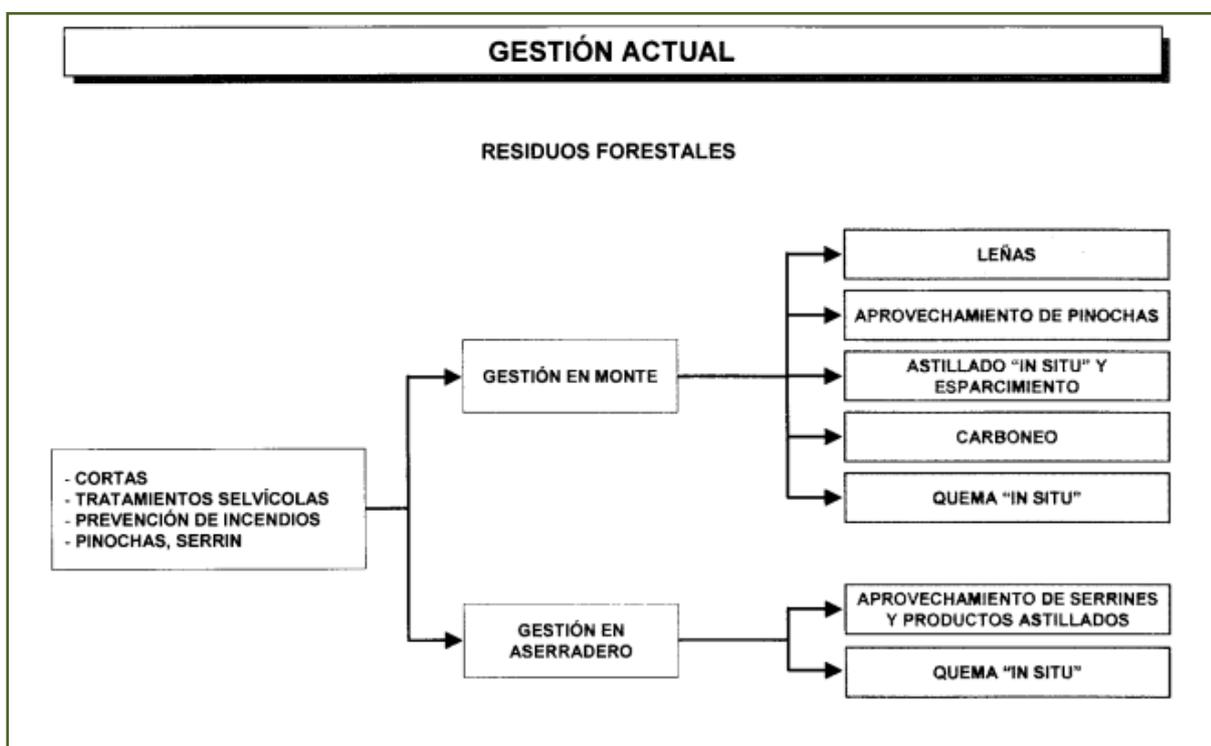


Figura 2.4. Gestión Actual de Residuos Forestales (B.O.C. núm. 134, octubre de 2001).

2.2.1 Tipos de residuo generados

La problemática que presentan los residuos forestales está relacionada con la conservación de los montes, de forma más concreta con la prevención de incendios y, en algunos casos, con las plagas forestales.

Por estas circunstancias, se debe considerar que los restos de la actividad forestal, concretamente de los tratamientos silvícolas, constituyen un residuo que además puede servir de materia prima para algunos procesos industriales o productivos.

De acuerdo con las distintas operaciones y tratamientos a realizar, los tipos principales de residuo generados serían:

- Pinocha, definida como la acumulación de acículas secas que forman un colchón en los suelos de los pinares.
- Ramas y rabeón, generados como subproductos del apeo de árboles, ya sea en claras o podas.

Se define clara como un tratamiento sobre la vegetación forestal (silvícola) que consiste en cortar los individuos “sobrantes” en un monte para estimular su crecimiento.

- Árboles completos, con diámetro inferior al aprovechable para usos industriales.
- Restos de desbroce del matorral.
- Brozas o restos de Monteverde. En bastantes zonas de las islas occidentales persisten aprovechamientos de fayal-brezal en régimen de monte bajo.

En el presente trabajo, se considerarán los residuos de Clara de Pino y Monteverde.

El pino canario (*Pinus Canariensis*) es la especie vegetal más abundante del Archipiélago Canario de donde es endémico y es el principal componente de los pinares que encontramos en las zonas altas de Gran Canaria, Tenerife, La Palma y el Hierro, entre los 400 m de altitud como límite inferior en las vertientes meridionales y a 2.000 m de altitud máxima en las occidentales. Se trata de un árbol que por lo general mide entre 15 y 25 m de altura y su tronco entre 0,5 y 1 m de diámetro, aunque puede sobrepasar los 60 m de altura y los 2,5 m de diámetro. Crecen rápidamente y en pocas décadas llegan a medir 10 m. Tiene una raíz principal muy fuerte y otras secundarias que hacen posible que se desarrolle en todo tipo de suelos. Se diferencia de otras especies del género porque sus hojas tienen forma de agujas finas y flexibles de color verde claro.

Por su parte, el Monteverde es una formación vegetal hidrófila, constituida por diferentes variedades de lauráceas y brezos. Tiene una gran diversidad de especies arbóreas que en ocasiones pueden sobrepasar los 20 m de altitud. Es característico de las áreas de clima húmedo existentes en las vertientes montañosas de las islas, expuestas al flujo del alisio. Por este motivo ocupa normalmente la zona norte de las islas, entre los 400 y 1.500 m de altitud.

2.2.2 Residuos forestales actuales

- Residuos de corta y elaboración de la madera:

Se distinguen los siguientes residuos en la corta y elaboración de la madera en el monte:

- a) Residuos de ramas. Según valores medios de datos bibliográficos para varias especies, el rendimiento en troncos supone el 67% del total del árbol. Las ramas constituyen el 15,86% del total de la biomasa aérea, lo que referido a troncos cortados, ya que éste es el valor del inventario estadístico, supone un valor medio del 23,67% sobre la madera cortada con corteza.
- b) Corteza, serrín y viruta de madera. Se engloban en este apartado los residuos originados en la industria de primera elaboración, tableros y tablones. De la madera en rollo que llega libre de ramas del monte, se considera que una tercera parte en peso supone tablones útiles para carpintería, otra tercera parte son costeros o costales, con aprovechamiento en industrias o en construcción, y por fin una tercera parte de residuos que integran corteza, serrín, virutas y puntas de madera.

Los productos que se elaboran con madera local van dirigidos a actividades auxiliares de la agricultura, comercio o industria, dado que se trata de maderas de coníferas, principalmente madera de pino.

- Residuos de tratamiento silvícola:

Son los residuos obtenidos en las limpieas de bosques naturales y en los clareos de repoblaciones forestales.

La poca superficie dedicada a actividades forestales ha hecho que se dedicaran grandes esfuerzos a mantener el monte existente y a incrementar su superficie. Estos trabajos, a lo largo de los años, se han realizado con distintos criterios y aunque en un principio se perseguía mayor rentabilidad en la producción de madera, en la actualidad los objetivos que se persiguen son de mejora del medio natural y de respeto y restauración de los ecosistemas forestales característicos del Archipiélago.

Dentro de los diferentes programas de actuación del Plan Forestal de Canarias se distingue el Programa de repoblación forestal. La planificación de repoblaciones propone los siguientes modelos finales para la consecución de masas arboladas:

- Pinares mixtos: pino-leguminosas, pino-sabina, pino-cedro, pino-brezo-faya.
- Monteverde: brezo-faya-acebiño-laurel, laurel-palo blanco, laurel-viñátigo-tilo, laurel-barbusano-aderno, mocán-brezo-faya.
- Bosque termófilo: acebuche-palmera-lentisco, acebuche-palmera-almácigo, acebuche-palmera-sabina.
- Bosques mixtos: almendro-higuera-pinar, castaño-nogal-monteverde, higuera-algarrobo-moral-termófilo, forrajeras-termófilo-monteverde-pinar.

La implantación de estas repoblaciones exige un mantenimiento continuo que generará una cantidad de residuos en los trabajos anuales de las claras, clareos y entresacas, hasta lograr una masa forestal adecuada.

En el caso del pino canario de Tenerife, la selvicultura está orientada a llevar las antiguas repoblaciones de pino canario hacia una naturalización progresiva, que les confiera estabilidad y sobre todo que asegure su continuidad y pervivencia.

- Residuos de los trabajos preventivos de incendios:

Son los residuos generados del conjunto de trabajos dirigidos a evitar, prevenir, o reducir los incendios forestales y sus efectos sobre el medio natural. Comprenden trabajos de limpieza del bosque, apertura de pistas forestales, mantenimiento de las mismas y actividades directas sobre el monte en los trabajos de extinción.

Todas estas actividades periódicas han generado unas cantidades de residuo forestal hasta ahora desconocidas. De cara a un mejor aprovechamiento, se estudia la elaboración de estadísticas que permitan conocer las cantidades de residuos forestales que se generan en todas estas actividades.

2.2.3 Residuos forestales potenciales

Los residuos potenciales son aquellos derivados de las labores de limpieza de los bosques. El cálculo aproximado de dichos residuos se podría basar en los siguientes supuestos:

- La frecuencia del tratamiento silvícola se estima en una vez cada 10 años.
- La producción anual de residuos potenciales puede estimarse en 1,5 t/ha-año, lo que equivale a que en 10 años se tenga una producción de 15 t/ha.
- Un tercio de la citada producción es recuperable para la industria de la madera, con lo que la producción de residuos forestales por tratamiento silvícola sería realmente de 10 t/ha-año.

Teniendo en cuenta la superficie arbolada total en cada isla, los residuos que se generarían al año en cada una de ellas son los mostrados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Total residuos generados en t/año por isla (B.O.C. núm. 134, octubre de 2001)

ISLA	RESIDUOS (t/año)
Gran Canaria	16.500
Tenerife	48.700
La Gomera	11.900
La Palma	34.200
El Hierro	6.800
TOTAL	118.100

La cifra obtenida, es ciertamente elevada si se tienen en cuenta las características propias de las superficies arboladas de Canarias y la política forestal recogida en el Plan Forestal de Canarias, donde destacan tres flujos principales de generación de residuos:

- La transformación de masa de pino insigne a laurisilva, cuando éstas se localizan en zonas potenciales de Monteverde.
- Tratamientos silvícolas, aclareos y claras, sobre repoblaciones de pino canario de gran densidad, lo que implica además un peligro potencial ante incendios y plagas.
- La ordenación del combustible, como medida de prevención y control de incendios forestales.

En este sentido, se evaluaron en el primer Plan Integral de Residuos de Canarias (PIRCAN) 515.000 t de residuos a generar para los dos primeros flujos considerados; aproximadamente 195.000 t en la transformación de masas de pino insigne y 320.000 t en tratamientos silvícolas sobre masas de pino canario, que dependían en cualquier caso del ritmo con que estas actuaciones se desarrollasen.

En el Plan Forestal aprobado, los tratamientos silvícolas y las transformaciones de masas forestales, principalmente de pino insigne, contemplan la actuación sobre más de 19.000 ha en siete años. Ello implicaría aproximarse a las cifras anteriormente indicadas, lo que supondría en función de lo anteriormente expuesto una cifra de generación de subproductos forestales en torno a 70.000 t/año de media. A esta última cifra habría que añadirle los subproductos obtenidos en las actuaciones previstas relativas a la ordenación del combustible. Por lo que de llevarse a cabo las actuaciones comprendidas en dicho Plan, las cifras totales podrían ser algo inferiores a las recogidas como media general.

2.2.4 Generación de residuos. Previsión de futuro.

Ante la ausencia de datos oficiales en la Comunidad Canaria sobre los trabajos forestales, se han dado unas orientaciones sobre la posible y potencial generación de los residuos forestales, no pudiéndose evaluar suficientemente la generación actual y potencial.

No obstante, debería realizarse un estudio más detallado sobre la generación de los distintos tipos de residuos forestales, insistiendo en los diversos tipos de actuaciones, repoblaciones forestales, cortas, tratamientos silvícolas, en los trabajos de prevención de incendios forestales y de contención de la erosión.

En este sentido se recoge en el Plan Forestal distintas actuaciones, encaminadas al conocimiento de estos aspectos, que se complementarían con el Plan de Actuación que el presente PIRCAN propone. Las actuaciones concretas que recoge el mencionado Plan son:

- Elaboración de Mapas de Biomasa Forestal, con el fin de evaluar los aprovechamientos, los residuos y la ordenación del combustible.
- Estudio sobre la demanda de pinocha, astilla y leña.
- Estudio sobre la demanda de aprovechamientos tradicionales de pequeña cuantía.

Además, dentro del Programa de Investigación y Experimentación se incluyen actuaciones a largo plazo sobre parcelas específicas que aportarían datos más concretos.

2.3 Objetivos

El presente Trabajo de Fin de Grado propuesto para la obtención del título de Grado en Ingeniería Química Industrial de la Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología de la Universidad de La Laguna, se enmarca en un proyecto que pretende obtener energía utilizando residuos de biomasa forestal como materia prima. Se trata de un proyecto innovador que pretende contribuir al desarrollo de energías alternativas compatibles con el medio natural y geográfico característico de Canarias.

El objetivo general del Trabajo es la caracterización de residuos de Clara de Pino y Monteverde en base a su composición, con el fin de evaluar su viabilidad como materias primas para la obtención de energía y otros productos químicos a través del fraccionamiento.

En particular, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la composición en materia lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina) de las muestras de residuo forestal recogidas.
- Establecer comparaciones para determinar el residuo con mejores características en cuanto al rendimiento en materia aprovechable energéticamente.
- Experimentar con distintos métodos de separación y seleccionar aquel más viable desde el punto de vista económico y operativo.
- Analizar la influencia que determinados factores (momento de la recogida, zona de generación del residuo, etc.) tienen sobre los resultados obtenidos.

Capítulo 3. Metodología Experimental

En este capítulo se describen las materias primas utilizadas, así como los procedimientos seguidos para su caracterización.

3.1 Materias primas utilizadas

Para la realización de este estudio se usaron muestras de residuo de Clara de Pino procedente de dos ubicaciones de la isla de Tenerife, así como de Monteverde. Dichas muestras están conformadas por ramas finas y hojas.

3.1.1 Residuo de Clara de Pino

El residuo de Clara de Pino de La Orotava fue recolectado en el mes de marzo de 2014 en el área recreativa de Ramón el Caminero, perteneciente al municipio de la Orotava. Se sabe que estos residuos fueron originados una semana antes de su recogida.

El segundo residuo de Clara de Pino fue recogido en el mes de agosto de 2014 en la zona de Las Raíces, perteneciente al municipio de El Rosario. En este caso se sabe que los residuos fueron originados dos días antes de su recolecta. Posteriormente, se recogió otra muestra en el mes de abril de 2016 en la misma zona.

En la Figura 3.1 se muestra el aspecto que presentan las hojas de Clara de Pino.



Figura 3.1. Clara de Pino

3.1.2 Residuo de Monteverde

El residuo de Monteverde fue recogido en el mes de febrero de 2016 en la zona de Llano Los Viejos (Monte de Las Mercedes), perteneciente al municipio de San Cristóbal de La Laguna.

En la Figura 3.2 se muestra el aspecto que presenta el Monteverde.



Figura 3.2. Monteverde

3.2 Homogeneización de las muestras

Con objeto de homogeneizar las muestras, se siguieron los pasos indicados a continuación:

- 1) Con ayuda de unas tijeras de podar, las hojas y ramas se cortan en pequeños trozos de aproximadamente 1 cm.
- 2) Se disponen las muestras troceadas en pequeñas bandejas y se introducen para su secado en una estufa con circulación de aire a 100 °C durante 24 horas. Se pesa la muestra antes y después de la etapa de secado, con el fin de determinar el contenido en humedad presente en cada una (ver apartado 3.3.1).
- 3) Se procede a la molienda de las muestras deshidratadas empleando un molino de bolas. Este dispositivo funciona en tres ciclos de dos minutos cada uno.

- 4) Las muestras molidas se tamizan para obtener un sólido con un tamaño de partícula inferior a 500 μm .

3.3 Métodos de caracterización de las materias primas

Para caracterizar las materias primas se midieron los siguientes parámetros:

- Contenido en humedad.
- Contenido en cenizas.
- Contenido en materia extraíble.
- Contenido en componentes mayoritarios: celulosa, hemicelulosa y lignina.

Los resultados pueden expresarse en peso o bien en porcentaje en peso, según conveniencia. El procedimiento para la obtención de los mismos se detalla en los siguientes apartados.

3.3.1 Contenido en humedad

Se pesa la muestra antes y después del proceso de secado en estufa. La diferencia de pesada entre la muestra húmeda y deshidratada corresponderá al contenido de humedad de la misma.

El porcentaje en peso de humedad se calcula de la siguiente forma:

$$w [\%] = \left(\frac{m_h - m_s}{m_h} \right) \times 100$$

siendo:

- $w [\%]$: Contenido en humedad expresado en porcentaje.
- m_h [g]: Peso de la muestra húmeda.
- m_s [g]: Peso de la muestra deshidratada.

3.3.2 Contenido en cenizas

El contenido de cenizas es una medida del contenido mineral y otra materia inorgánica presente en la biomasa, que debe ser medido como parte de la composición total de la muestra en base seca.

Para determinar el contenido en ceniza de las muestras se sigue el método de determinación de cenizas NREL/TP-510-42622, basado en la norma *ASTM E1755-01 "Método estándar para la determinación de las cenizas de la biomasa"*.

Este método de ensayo cubre la determinación de la ceniza, expresado como el porcentaje de residuo inorgánico restante después de la oxidación seca a 575 °C. Además, es de aplicación a las maderas duras y blandas, materiales herbáceos, residuos agrícolas, papel de desecho y muestras de proceso fracción sólida.

El equipo necesario para la determinación del contenido en cenizas consiste en:

- Horno de mufla, equipado con un termostato ajustado a 575 ± 25 °C, o bien programado con el programa de rampas de temperatura.
- Balanza analítica de alta precisión ($\pm 0,0001$ mg).
- Desecador.
- Crisoles de incineración de porcelana de 50 ml.
- Marcadores de crisol.
- Pinzas y guantes apropiados.

Cada residuo seco debe ser analizado por duplicado, como mínimo. En este caso se repiten tres test. A continuación se describe el procedimiento a seguir:

- 1) Limpiar los crisoles con agua y jabón, agua destilada y acetona (siguiendo este mismo orden).
- 2) Marcar un número apropiado de crisoles con identificadores, y colocarlos en el horno de mufla a 500 °C durante un mínimo de una hora.
- 3) Quitar los crisoles del horno e introducirlos directamente en un desecador durante una hora.
- 4) Pesar los crisoles y registrar el valor.
- 5) Repetir los pasos 2-4 tantas veces como sea necesario hasta conseguir que el peso sea constante. Se define como peso constante aquel que experimenta una variación de $\pm 0,0001$ mg en la última cifra sobre una hora de recalentamiento del crisol.
- 6) Introducir aproximadamente un gramo de muestra sólida en cada crisol y anotar el peso.

- 7) Poner los crisoles en el horno de mufla y arrancar el programa de rampas de temperatura mostrado en la Tabla 3.1, programado para funcionar durante 24 horas.

Tabla 3.1. Programa de temperaturas del horno para la determinación de cenizas.

<ol style="list-style-type: none"> 1. Se calienta desde temperatura ambiente hasta 105 °C 2. Se mantiene a 105 °C durante 12 minutos 3. Se calienta hasta 250 °C a razón de 10 °C/min 4. Se mantiene a 250 °C durante 30 minutos 5. Se calienta hasta 575 °C a razón de 20 °C /min 6. Se mantiene a 575 °C durante 24 horas 7. Se deja enfriar hasta 105 °C 8. Se mantiene a 105 °C hasta retirada de muestras
--

- 8) Con el material de protección adecuado para alta temperatura (pinzas y guantes), retirar con cuidado los crisoles del horno, llevar directamente a un desecador y dejar enfriar.
- 9) Pesar los crisoles junto a las cenizas y registrar el peso.

El porcentaje en cenizas se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Cenizas [\%]} = \left(\frac{c'' - c}{c' - c} \right) \times 100$$

siendo:

- Cenizas [%]: Contenido en cenizas expresado en porcentaje.
- c [g]: Peso del crisol vacío.
- c' [g]: Peso del crisol con la muestra.
- c'' [g]: Peso del crisol con las cenizas.

3.3.3 Contenido en materia extraíble

Con el fin de separar la materia extraíble del sólido seco se realiza una extracción sólido-líquido mediante un sistema Soxhlet. Desde el punto de vista técnico, la extracción Soxhlet consiste en una operación de transferencia de masa, en la que un disolvente extrae selectivamente uno o varios componentes que se encuentran dentro de una matriz sólida. En

este caso se emplearán dos tipos de disolvente: Acetona y Agua (Álvarez A., 2013) y Etanol/Tolueno (Yang D. et al., 2013).

El esquema de un sistema de extracción Soxhlet se muestra en la Figura 3.3.

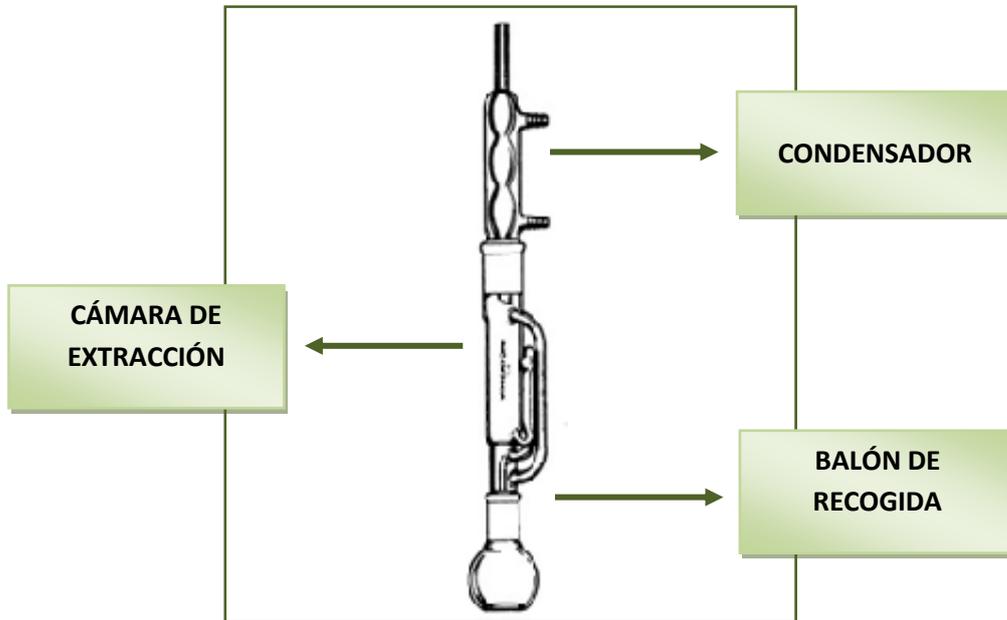


Figura 3.3. Sistema de extracción Soxhlet

siendo:

- Condensador: sección en la que el disolvente se condensa y retorna al interior del sistema de extracción.
- Cámara de extracción: parte en la que el disolvente entra en contacto directo con el sólido del cual se quiere separar la materia extraíble.
- Balón de recogida: parte que contiene el disolvente junto a la materia que se extrae del sólido.

El sistema necesario para montar una extracción Soxhlet está formado por:

- Equipo de extracción Soxhlet (ver Figura 3.3).
- Circuito de agua con termostato.
- Mangueras.
- Manta calefactora.
- Pinza de sujeción.
- Pie y nuez de sujeción.
- Papel de filtro.

El procedimiento seguido para realizar la separación de la materia extraíble se detalla a continuación:

- 1) Se prepara un cartucho con papel de filtro de dimensiones adecuadas al tamaño de la cámara de extracción, que no ocupe más de tres cuartas partes de la misma.
- 2) Se pesa y anota el valor del cartucho vacío.
- 3) Se introduce el sólido, preparado según el apartado 3.2 de este capítulo, en el paquete de filtro y se vuelve a pesar anotando su valor.
- 4) Se introduce el cartucho con la muestra en el interior de la cámara de extracción del sistema Soxhlet.
- 5) Se procede a montar el equipo de extracción Soxhlet dentro de una campana. Para ello, se introduce el balón de recogida en el interior de la manta calefactora.
- 6) Se le coloca encima la cámara de extracción, asegurando la unión mediante una pinza.
- 7) Se añade el volumen de disolvente adecuado en la cámara de extracción hasta que se produzca el primer sifón (aproximadamente 1000 ml), y posteriormente se añaden 500 ml más, asegurándose que todo el volumen de solvente pase al balón de recogida.
- 8) Se coloca encima de la cámara de extracción el condensador, con ayuda de un pie y una nuez de sujeción, y se hace circular agua de la red.
- 9) Se enciende la manta calefactora y se programa a la temperatura adecuada al disolvente (la temperatura correcta será aquella que produzca en el sistema una condensación aproximada de 6 gotas por segundo).
- 10) Una vez se cumple el tiempo de extracción, se apaga la manta calefactora y se espera hasta que se enfríe el sistema.
- 11) Se retira el paquete en el que se encuentra el sólido y se introduce en la estufa con recirculación de aire a 80 °C durante al menos 16 horas.
- 12) Transcurrido ese tiempo, se retira el cartucho con la muestra de la estufa, y se deja enfriar en el interior de un desecador. Una vez frío, se procede a su pesado.

Además, en función del tipo de disolvente se tendrán en cuenta las siguientes indicaciones:

- Extracción con Etanol/Tolueno. Consiste en una extracción única utilizando como disolvente 1,5 l de una mezcla Etanol/Tolueno (1:2, v/v) durante 6 horas.

- Extracción con Acetona y Agua. Consiste en una extracción en dos etapas. En la primera se introducen 1,5 l de acetona y se extrae durante 12 horas, de manera que a su término se retira el filtrado y el sólido se seca para eliminar los restos del disolvente. En la segunda etapa el sólido seco se somete a una segunda extracción con 1,5 l de agua destilada, repitiendo el mismo proceso.

La diferencia de pesada entre la muestra introducida en el cartucho antes de la extracción y después, corresponderá al contenido en materia extraíble de la muestra.

El porcentaje en peso de materia extraíble se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Extraíbles [\%]} = \left(\frac{e' - e''}{e - e''} \right) \times 100$$

siendo:

- Extraíbles [%]: Contenido en materia extraíble expresado en porcentaje.
- e [g]: Peso del cartucho con el sólido antes de la extracción.
- e' [g]: Peso del cartucho con el sólido después de la extracción.
- e'' [g]: Peso del cartucho vacío.

En cualquier caso, la materia extraíble que ha quedado en el balón de recogida junto al disolvente se desecha. Por su parte, el sólido residual que contiene los productos de interés, continua el proceso de separación de hemicelulosa, celulosa y lignina.

3.3.4 Contenido en componentes mayoritarios

Los sólidos sin extraíbles se someten a una etapa para separar los tres componentes mayoritarios, siguiendo dos rutas posibles (Sun R. and Hughes S., 1998):

- Ruta 2:

Es la ruta más rápida y sencilla, ya que al término de la primera etapa se puede obtener directamente una fracción rica en los dos componentes de mayor interés: la celulosa y la hemicelulosa. Dicha etapa consiste en una reacción de deslignificación, cuyo montaje se muestra en la Figura 3.4.

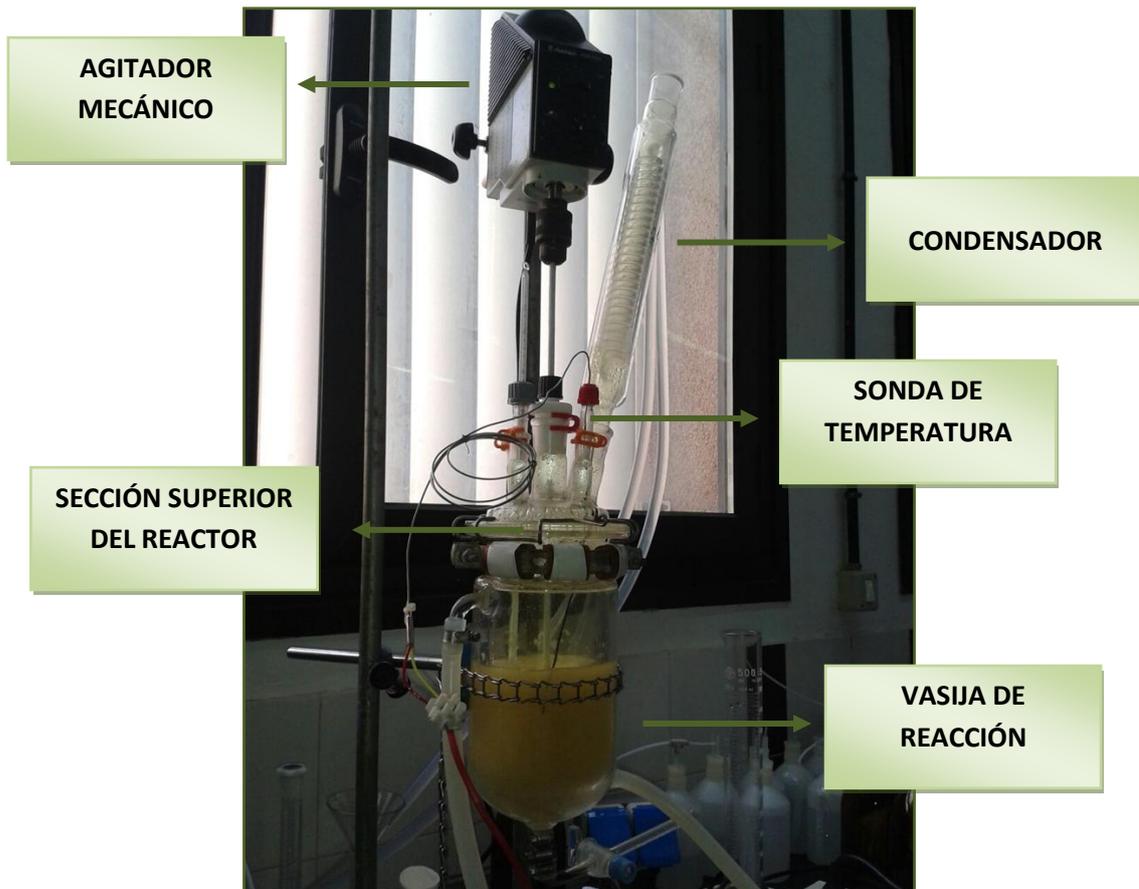


Figura 3.4. Montaje para reacción de deslignificación

La relación del material necesario para llevar a cabo este montaje se muestra a continuación:

- Reactor de dos piezas encamisado: vasija de fondo redondo y sección superior desmontable dispuesta de cuatro boquillas.
- Pie de sujeción.
- Elementos de agarre (nueces, abrazadera, etc.)
- Agitador mecánico.
- Sonda de temperatura.
- Pie y nuez de sujeción.
- Circuito cerrado de agua con termostato.
- Condensador.
- Vaso de precipitado de 1 l de capacidad.

Los reactantes a introducir en el reactor son:

- Agua destilada.
- Sólido (materia prima).
- Ácido acético [HAc] al 10% (reactivo).
- Clorito de sodio [NaClO₂] (reactivo).

Acto seguido se describe el procedimiento utilizado para llevar a cabo la reacción de deslignificación:

- 1) Desmontar y limpiar el reactor. Se desarma el reactor quitando las bridas y los tornillos sin fin y se procede a su limpieza. Asegurarse de que no quedan restos de reacciones anteriores, que puedan afectar al estudio siguiente. Se lava el reactor con jabón, agua destilada y acetona en este orden.
- 2) Realizar el montaje del reactor. Disponer el reactor en vertical y colocar el condensador, la sonda de temperatura y el agitador mecánico a través de la sección superior. Conectar el circuito de agua de calefacción a la camisa de la vasija de reacción.
- 3) Encender el baño de la camisa calefactora del reactor y fijar una temperatura de consigna tal que en el interior del reactor se alcance la temperatura de deslignificación de 75 °C, normalmente entre 80-82 °C.
- 4) Cargar el reactor con agua destilada y la biomasa sin extraíbles (sólido), a razón de 2 gramos de sólido por cada 100 ml de agua (se recomienda emplear entre 500 y 800 ml). Encender el agitador.
- 5) Cargar los reactivos. El ácido acético se añadirá cuando se alcancen los 70 °C en el interior del reactor y el clorito de sodio cuando se alcancen los 75 °C. Se debe cumplir la siguiente relación: por cada 2 gramos de sólido se introducen 2 gramos de clorito de sodio y 5 ml de ácido acético.
- 6) Mantener el sistema a 75 °C y con agitación suave durante 1 hora. Se observará un cambio de color de marrón oscuro a dorado, así como formación de espumas.
- 7) Transcurrido el tiempo de reacción, verter el producto de reacción y las aguas de lavado en el vaso de precipitado y dejar enfriar.

Posteriormente se procede a centrifugar la disolución resultante. Para ello:

- 1) Se llenan seis vasos de centrifugación hasta aproximadamente la mitad de su capacidad y se colocan en una centrifugadora. Se centrifuga en ciclos de 5-10 minutos.

- 2) Se retira la fracción líquida rica en lignina de cada vaso, con cuidado para no arrastrar los sólidos que han quedado adheridos a las paredes.
- 3) Se repite el proceso separando las fracciones líquidas tras cada ciclo, hasta completar todo el producto resultante de la deslignificación, sin arrastrar los sólidos que han decantado de forma natural al fondo del vaso de precipitado.
- 4) Una vez la fase líquida de la disolución se ha centrifugado, se realizan varios lavados con etanol al 70% hasta incorporar la fracción sólida rica en holocelulosa en los vasos de centrifugación. Volver a centrifugar.
- 5) Una vez centrifugada toda la muestra, se retira la fracción líquida y con ayuda de una espátula se introducen los sólidos en un crisol vacío que se ha pesado previamente. Finalmente se lavan los vasos con pequeñas porciones de etanol al 70% que también se incorporan al crisol.
- 6) Se introduce el crisol en la estufa durante al menos 16 h con circulación de aire a 60 °C. Pasado este tiempo, se coloca en un desecador durante aproximadamente media hora hasta que alcance la temperatura ambiente.
- 7) Se pesa el crisol con el sólido seco.

Por diferencia de pesada entre el crisol lleno y vacío, se obtiene la masa del sólido extraído, correspondiente a la fracción rica en holocelulosa. La fracción rica en lignina, correspondiente a la fase líquida, se desecha como residuo.

En la Figura 3.5 se observa el cambio de color al que se ha hecho alusión anteriormente, así como la formación de espumas durante una reacción de deslignificación.

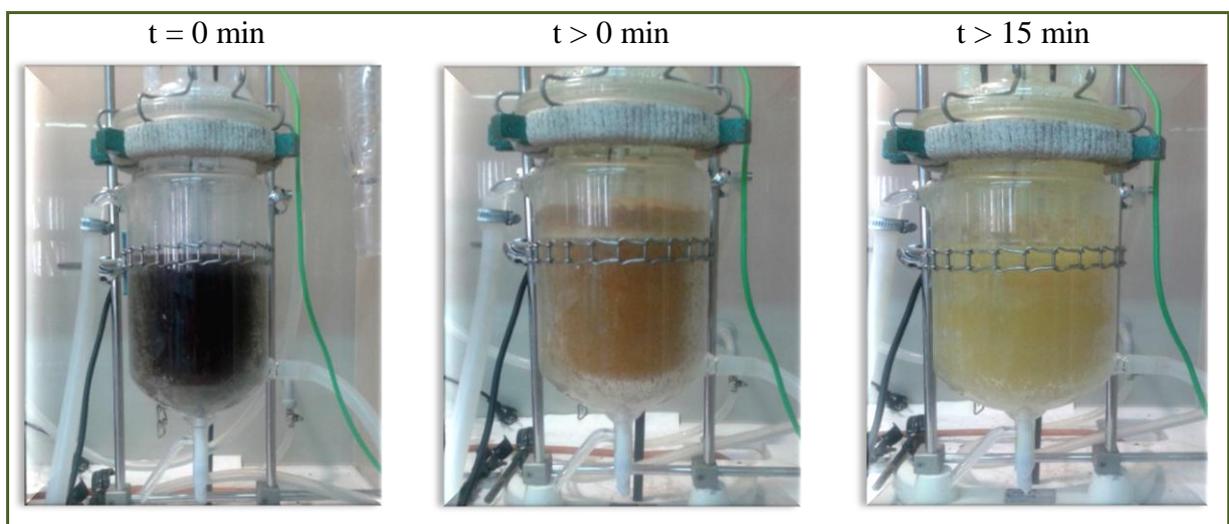


Figura 3.5. Cambio de color en reacción de deslignificación

La primera imagen, corresponde al instante previo a la carga de los reactivos; la segunda, al momento en el que se acaban de agregar los reactivos; y la tercera, al aspecto que presenta el contenido del vaso transcurridos 15 minutos de reacción.

- Ruta 1:

Es una Ruta más lenta y compleja, pues a su término se obtienen fracciones ricas en cada uno de los componentes mayoritarios de manera independiente: hemicelulosa, celulosa y lignina.

En la Figura 3.6 se muestra el esquema a seguir para esta Ruta.

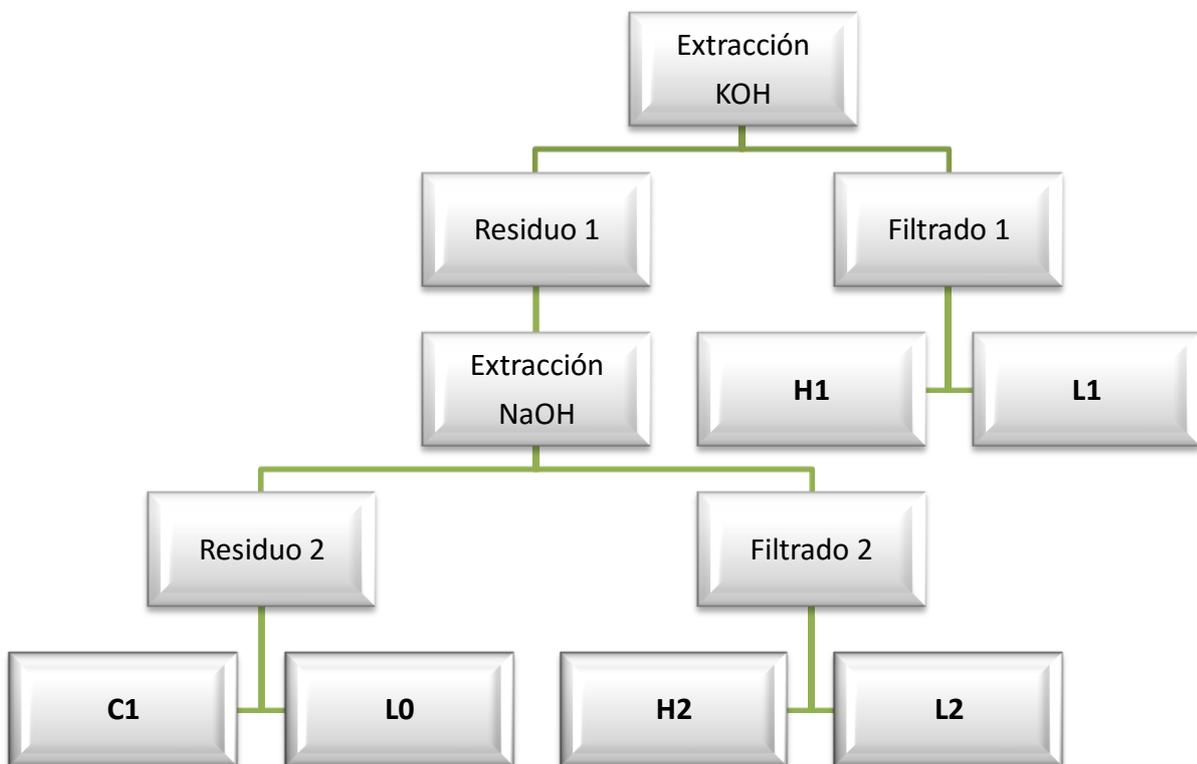


Figura 3.6. Esquema de la Ruta 1 (C = Celulosa; H = Hemicelulosa; L = Lignina)

En primer lugar, se prepara una extracción usando como disolvente KOH al 10%. Esta extracción se lleva a cabo en un reactor similar al montado para la deslignificación (ver Figura 3.4), a una temperatura de 15 °C durante 16 horas y agitación suave. En esta ocasión se emplea una relación de 4,5 gramos de materia prima sin extraíbles por cada 100 ml de disolvente (KOH).

La suspensión resultante se centrifuga siguiendo el mismo procedimiento descrito para la Ruta 2 y se lava con agua destilada hasta obtener un filtrado claro. La fracción líquida obtenida (Filtrado 1) se reserva, mientras que la fracción sólida resultante (Residuo 1), una vez secada en la estufa y cuantificada, se somete a una segunda extracción. En esta ocasión se usa como disolvente NaOH al 7,5% en peso, siendo esta la única diferencia respecto a la extracción anterior.

El producto resultante se centrifuga nuevamente, obteniéndose una segunda fracción líquida rica en hemicelulosa (Filtrado 2) y una fracción sólida rica en celulosa más lignina (Residuo 2).

Con el objetivo de separar la lignina de la celulosa, se somete el residuo 2 a una reacción de deslignificación, similar a la descrita para la Ruta 2.

De esta reacción se obtiene, por un lado, una fracción sólida rica en celulosa (C1) y por otro, una fracción líquida rica en lignina (L0) que se desecha como residuo.

Por otro lado, se ha obtenido para cada una de las extracciones anteriores una fracción líquida rica en hemicelulosa (Filtrado 1 y Filtrado 2), que incluye las aguas de lavado. Se procede a acidificar cada uno de estos filtrados mediante una disolución al 20% de HCl, hasta reducir su pH a 5,5.

La acidez de los filtrados ha sido medida con ayuda de un pH-metro. El procedimiento seguido para esta determinación es el siguiente:

- 1) Se vierte en un vaso de precipitado la disolución cuyo pH se desea medir y se aplica agitación magnética.
- 2) Se enciende el pH-metro.
- 3) Se lava el electrodo con agua destilada.
- 4) Se pulsa el botón "pH" y se elige el sistema de medición en continuo.
- 5) Se sumerge el electrodo en la disolución a medir.
- 6) Se va vertiendo poco a poco la disolución de HCl al 20% previamente preparada hasta llegar a un valor de 5,5.

Con el fin de separar los solventes del soluto de interés, cada uno de los filtrados a pH 5,5 se concentran en un evaporador rotatorio (también denominado "rotavapor") a presión reducida, hasta alcanzar un volumen de 100 ml.

El esquema de un rotavapor se muestra en la Figura 3.7.

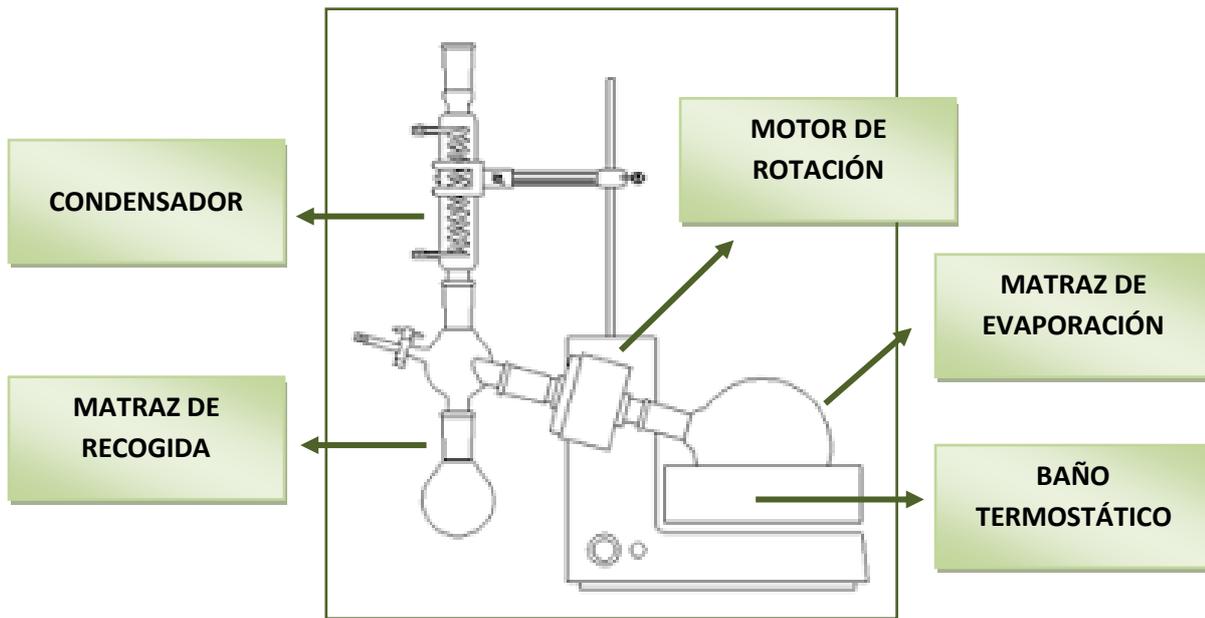


Figura 3.7. Evaporador rotatorio

Los elementos que lo componen son:

- Motor de rotación variable.
- Matraz redondo de evaporación.
- Matraz redondo de recogida de fracciones destiladas.
- Sistema de vacío.
- Baño termostático de agua.
- Plancha de calefacción con termostato.
- Tubo de condensación tipo espiral.
- Soporte de altura regulable.

Para su utilización, basta con colocar la fracción de interés en el matraz de evaporación parcialmente sumergido en el baño de agua, encender la plancha calefactora y el sistema de rotación. A continuación, se abre la llave de vacío para permitir la reducción de la presión interna del sistema, permitiendo así que el disolvente sea separado del soluto, enfriado en el condensador y recolectado en el matraz de recogida.

Posteriormente, se lavan cada uno de los concentrados con 5 volúmenes de etanol al 95%, aplicando agitación manual vigorosa. El producto resultante se filtra a vacío mediante los siguientes pasos:

- 1) Se corta y se pesa un filtro, anotando su valor.
- 2) Se coloca el filtro en un matraz kitasato.
- 3) Se conecta el vacío y se hace pasar la disolución a través del mismo sin arrastrar los sólidos.
- 4) Se realizan varios lavados con etanol al 70% hasta arrastrar el sólido, incorporándose todo al sistema de filtración.
- 5) Una vez filtrada la disolución, se saca el filtro con cuidado y se introduce en un crisol previamente pesado.
- 6) Se introduce el crisol en la estufa durante al menos 16 h con circulación de aire a 60 °C. Pasado este tiempo, se coloca en un desecador durante aproximadamente media hora hasta que alcance la temperatura ambiente.
- 7) Se pesa el filtro con el sólido seco.

El precipitado obtenido para cada una de las extracciones corresponde a una fracción rica en hemicelulosa (H1 y H2). Las fracciones líquidas ricas en lignina (L1 y L2) se desechan como residuo.

3.4 Análisis de los productos obtenidos

Como ya se ha comentado, de las extracciones llevadas a cabo se obtienen dos tipos de productos: líquidos (lignina) y sólidos (hemicelulosa y celulosa). Estos últimos se analizan por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) para determinar el grado de separación alcanzado.

En los espectros IR obtenidos para cada una de las fracciones estudiadas se buscan los grupos característicos de los componentes principales.

El material empleado para una medición por IR consiste en:

- Espectrómetro con cristal porta-muestras y tornillo de ajuste.
- Ordenador.
- Porta-muestras
- Espátula fina.
- Acetona grado HPLC.

- Bastoncillo y/o papel secante.

A continuación se describe el procedimiento para hacer una medición por IR:

- 1) Encender el PC y cargar el programa "Microlab PC".
- 2) Comprobar que está activo el método "ATR Sólidos".
- 3) Pulsar el botón "Start".
- 4) Siguiendo las instrucciones en pantalla, limpiar el cristal del porta-muestras con acetona con ayuda de un bastoncillo.
- 5) Pulsar el botón "Checking cristal" y esperar.
- 6) Colocar una pequeña cantidad de muestra sobre el cristal y apretar el tornillo dispuesto para tal fin.
- 7) Realizar el barrido para obtener el espectro.
- 8) Identificar la muestra en el sistema.
- 9) Hacer clic en el botón "Data Handling".
- 10) Hacer clic en "Report" y guardar en el formato adecuado.

Para acceder al espectro de muestras ya pasadas y obtener información de los picos característicos se siguen los siguientes pasos:

- 1) Hacer clic sobre el botón "Home".
- 2) Pulsar el botón "Previous Results".
- 3) Seleccionar el método de sólidos señalado anteriormente.
- 4) Pulsar el botón "Data Handling".
- 5) Hacer clic en el botón "Go Respro".
- 6) En la barra de menú, seleccionar la opción "Suavizar" para disminuir el ruido de la gráfica.
- 7) En la barra de herramientas, seleccionar la opción que permite añadir etiquetas a los picos principales con su altura.
- 8) En el menú "Archivo", exportar espectro y guardar archivo en el formato que más convenga.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos en la separación de componentes y la caracterización de muestras de residuos de biomasa forestal en base al análisis de su contenido en humedad y cenizas, la cantidad de sustancias extraíbles y la separación de sus componentes estructurales mayoritarios: celulosa, hemicelulosa y lignina.

En primer lugar, se comparan los residuos de Clara de Pino recogidos durante el año 2014 en Las Raíces y La Orotava respectivamente, con el fin de determinar cuál ofrece los mejores rendimientos en holocelulosa, así como definir el método de separación más favorable. Para ello, se parte de muestras de cada uno de los residuos, ya deshidratadas y sin extraíbles, y se ensayan rutas alternativas para extraer los componentes.

Posteriormente, se estudian nuevas muestras de Clara de Pino recogidas durante el año 2016 y de un nuevo residuo, el Monteverde, con el objeto de comprobar nuevamente cuál presenta mejores rendimientos en cuanto a la obtención de materia aprovechable para aplicaciones energéticas.

4.1 Contenido en humedad y ceniza de la Clara de Pino

En este apartado se realiza una caracterización básica de las muestras de residuo de Clara de Pino de La Orotava (CPO) y Las Raíces (CPR) a partir de dos parámetros: el contenido en humedad y el contenido en ceniza.

4.1.1 Estudio del contenido en humedad

Tal y como se ha comentado en la metodología experimental (apartado 3.3.1), previo a la extracción de los distintos componentes del residuo se ha tomado la muestra original y se ha secado en la estufa. De esta forma es posible obtener la cantidad de agua que contenían.

Las fracciones de humedad calculadas para cada uno de los residuos se comparan en la Figura 4.1. Como se puede observar, el residuo de Clara de Pino de Las Raíces presenta un contenido en agua tres veces superior al de La Orotava, lo que muestra que la localización y la estación de recogida desempeñan un papel importante en la composición del residuo.

Además, se sabe que mientras la lignina es hidrófuga, la celulosa y hemicelulosa influyen de forma directa sobre las propiedades físicas de la planta, al ser las responsables de

absorber el agua gracias a los numerosos grupos hidroxilo que forman puentes de hidrógeno interactuando con las moléculas de agua (Rojas-León A. et al., 2014).

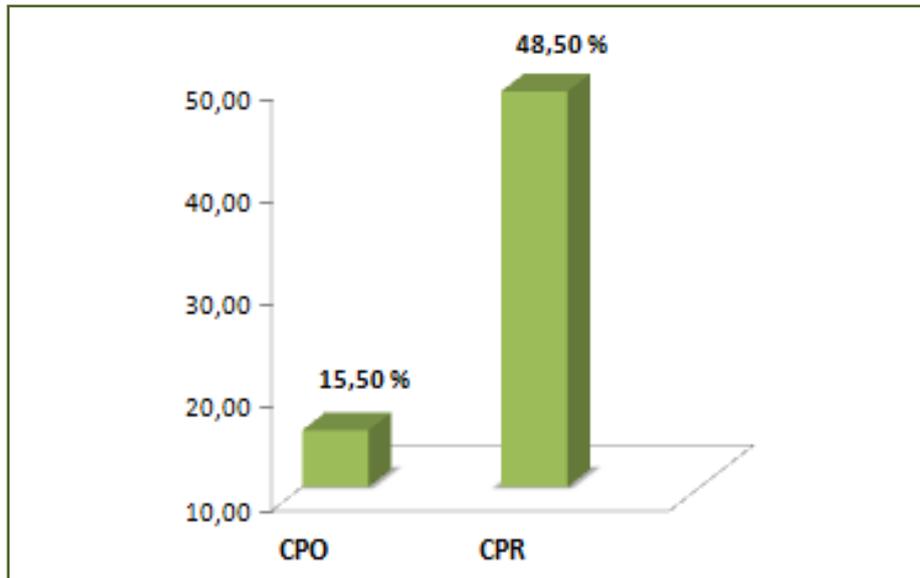


Figura 4.1. Contenido en humedad en muestras de Clara de Pino CPO y CPR

Por este motivo, cabría esperar mejores resultados en cuanto al rendimiento en holocelulosa para el residuo de Clara de Pino recogido en Las Raíces si se compara con el de La Orotava, al tener un mayor contenido en agua.

4.1.2 Estudio del contenido en ceniza

Siguiendo el método de determinación de cenizas NREL/TP-510-42622 descrito en el apartado 3.3.2, se toma una pequeña porción de la muestra deshidratada y se la somete a calcinación. Se preparan tres test para cada uno de los dos residuos.

En la Tabla 1 del Anexo I se adjuntan los resultados obtenidos en peso para la determinación de este parámetro. Por su parte, en la Tabla 4.1 se muestra la proporción de cenizas calculada en base seca para los diferentes test realizados.

Tabla 4.1. Contenido en ceniza en muestras de Clara de Pino CPO y CPR

ID_TEST	ID_MUESTRA	% Ceniza
1	CPO	3,56
2	CPO	3,27
3	CPO	3,26
1	CPR	3,00
2	CPR	2,99
3	CPR	1,62

Como se puede observar, el contenido en cenizas de los residuos de Clara de Pino es prácticamente constante para cada una de las procedencias, excepto el tercer test correspondiente al residuo de Clara de Pino de Las Raíces que presenta una desviación respecto al resto de resultados, lo que podría deberse a un error experimental en la pesada.

Con el objeto de obtener un valor representativo, se halla el valor medio para cada tipo de residuo, excluyendo el valor supuesto como erróneo. Los resultados se muestran en la Figura 4.2.

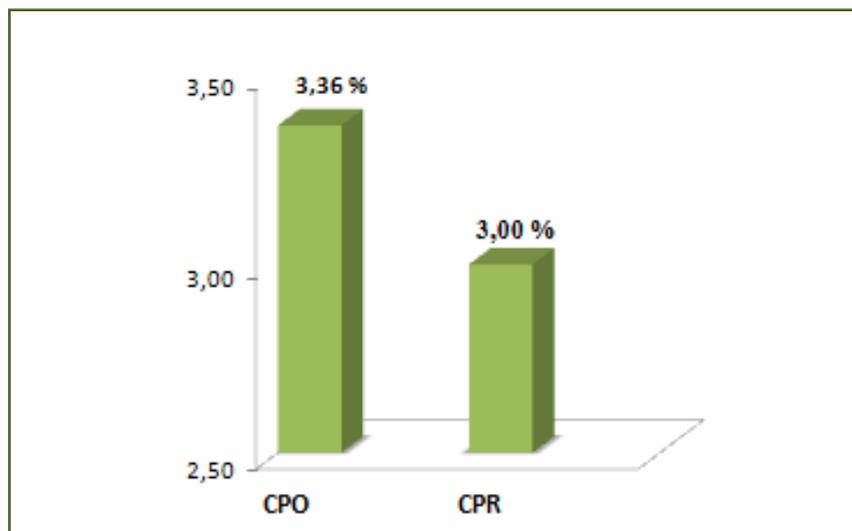


Figura 4.2. Contenido medio en ceniza en muestras de Clara de Pino CPO y CPR

Los datos obtenidos para ambos residuos se encuentran dentro del rango encontrado en la bibliografía para este tipo de especie vegetal: 0 - 6% en base seca (Vassilev S. et al., 2010), si bien existe una pequeña diferencia del 11% en el contenido medio en ceniza entre los dos residuos.

Las cenizas, asociadas al contenido en hemicelulosa y lignina (Michailof C. et al., 2014), se encuentran en mayor proporción en la muestra procedente de La Orotava, por lo que cabría esperar un rendimiento en celulosa algo más bajo en el mismo.

A las cenizas obtenidas en cada uno de los test anteriores se les realizó un análisis termogravimétrico (TGA), de interés para tener una idea acerca de la cantidad de materia inerte que va a interferir en la separación de componentes.

Los resultados se presentan en forma de curvas termogravimétricas (Figuras 4.3 a 4.8), en las que se presenta el peso (%) frente a la temperatura (°C). En las gráficas se representa de

forma simultánea la primera derivada de la curva termogravimétrica frente a la temperatura, es decir, la velocidad de pérdida de peso (%/°C).

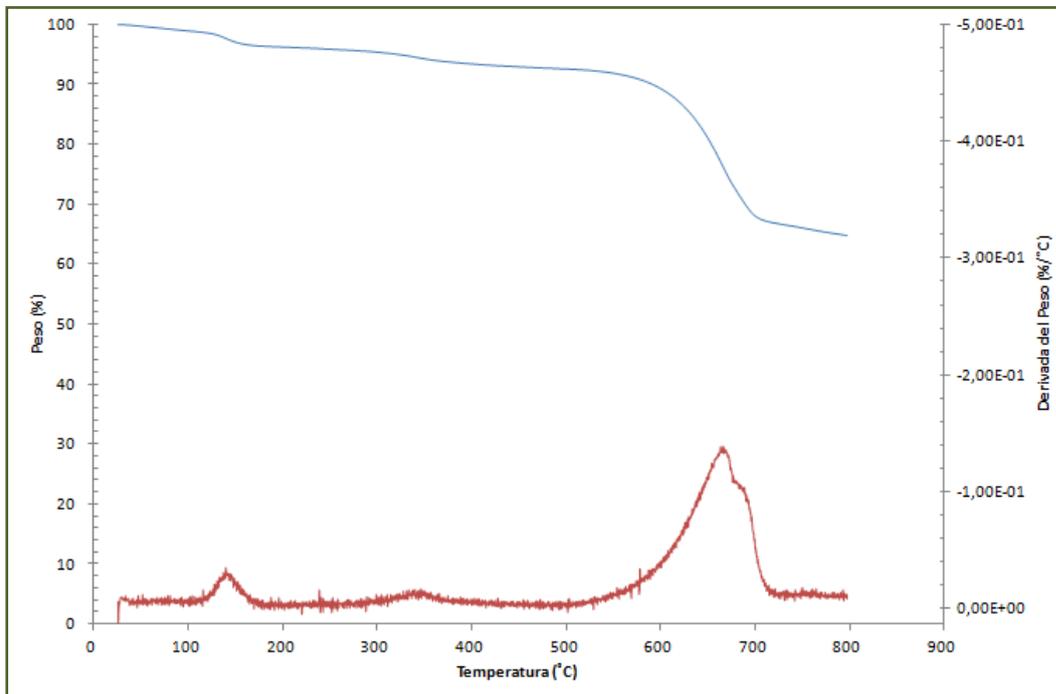


Figura 4.3. Curvas termogravimétricas ceniza CPO - Test 1

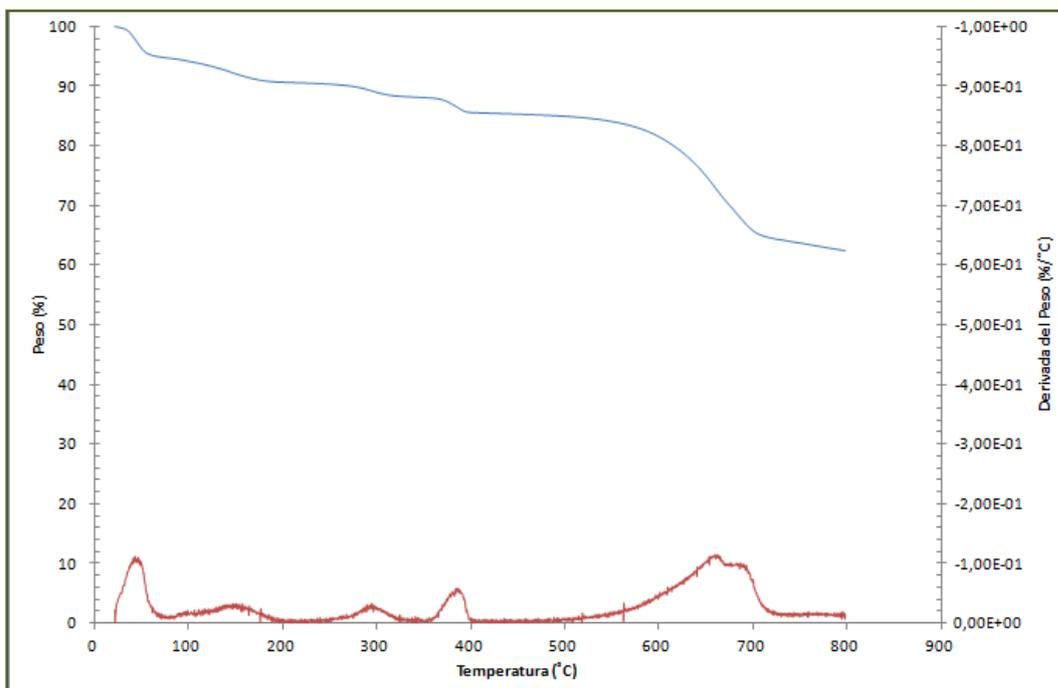


Figura 4.4. Curvas termogravimétricas ceniza CPO - Test 2

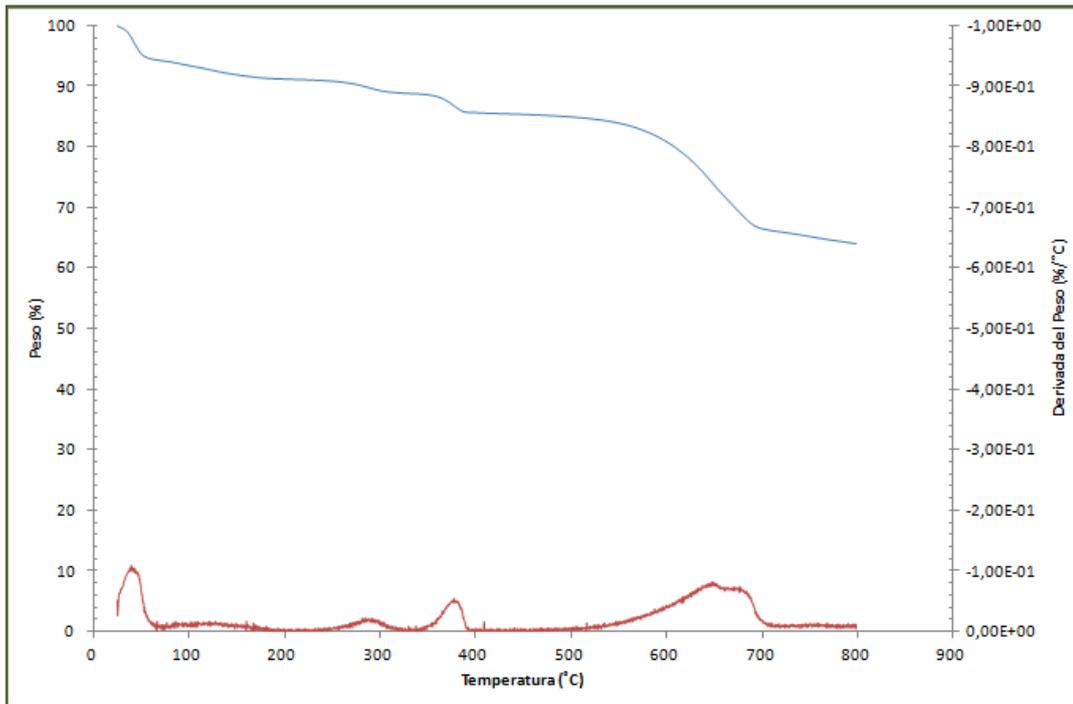


Figura 4.5. Curvas termogravimétricas ceniza CPO - Test 3

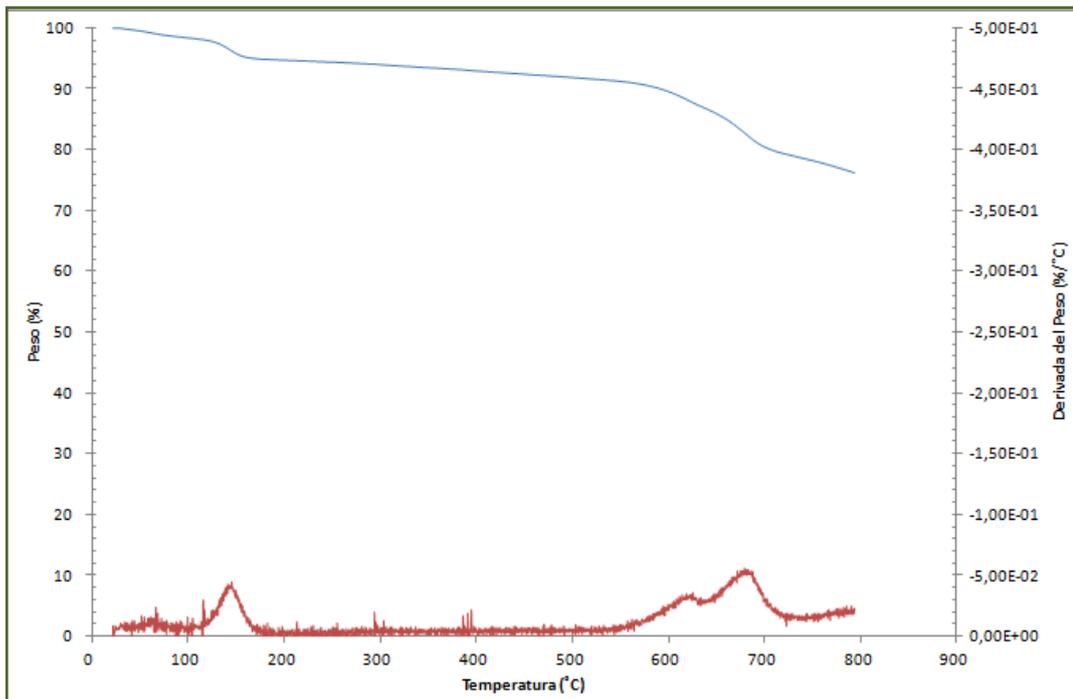


Figura 4.6. Curvas termogravimétricas ceniza CPR - Test 1

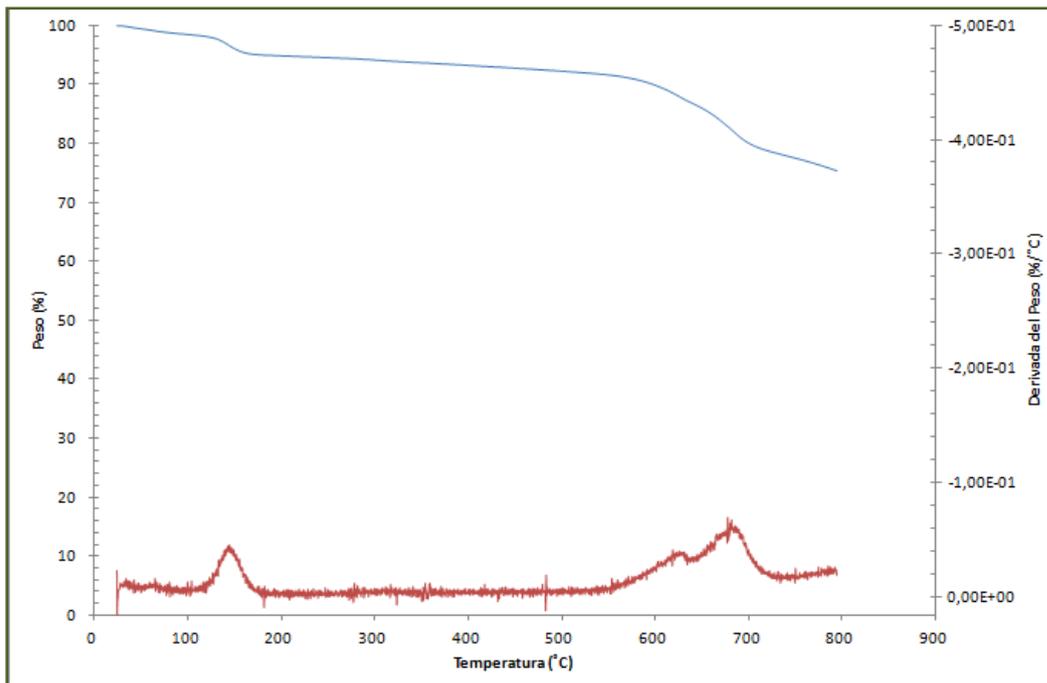


Figura 4.7. Curvas termogravimétricas ceniza CPR - Test 2

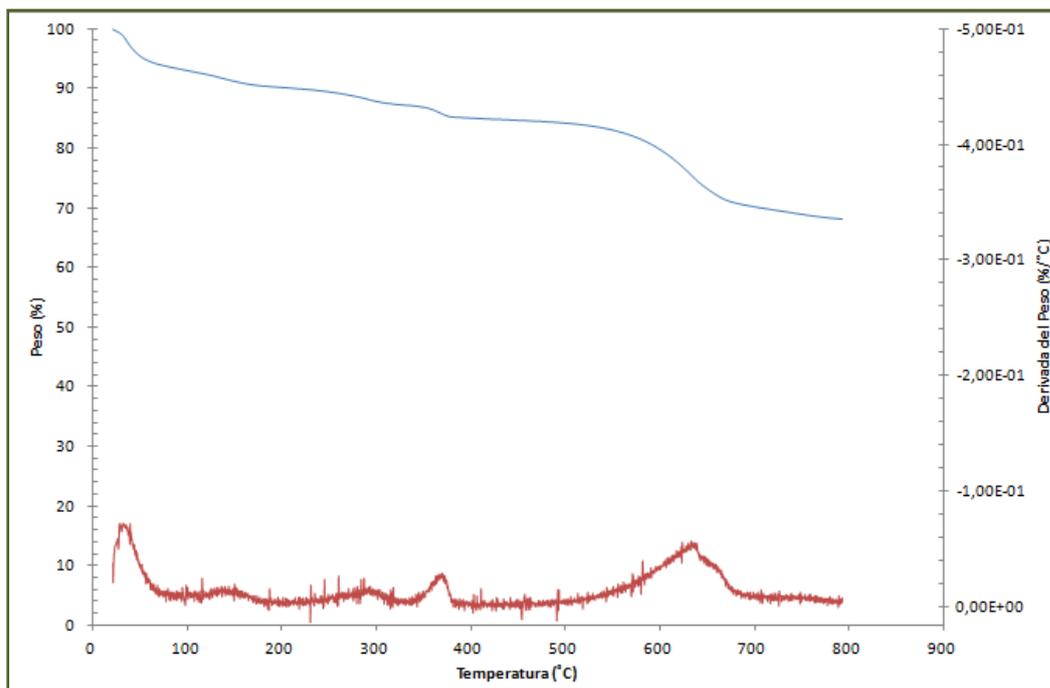


Figura 4.8. Curvas termogravimétricas ceniza CPR - Test 3

Las curvas obtenidas muestran que en determinados rangos de temperatura las cenizas experimentan picos en la pérdida de peso, correspondientes según Zhao M. et al. (2013) a procesos tales como la oxidación del carbono residual y la descomposición del carbonato de

calcio. Así, se pueden observar diferentes zonas de pérdidas de peso, etapas correspondientes a los procesos indicados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Descripción etapas TGA

Etapa	Rango de temperatura (°C)	Proceso químico asociado
ZONA I	< 100	Principalmente evolución de la humedad
ZONA II	100 - 250	Inicio de la descomposición de los extractos
ZONA III	250 - 350	Predomina la descomposición de la hemicelulosa
ZONA IV	350 - 500	Principalmente descomposición de celulosa y lignina
ZONA V	> 500	Principalmente descomposición de lignina

Teniendo en cuenta las temperaturas inicial y final de cada etapa, así como los procesos químicos asociados a las mismas, se puede determinar la existencia y el contenido de componentes químicos principales como la hemicelulosa, celulosa y lignina en las cenizas.

A partir de los datos de los TGA, se puede determinar además el porcentaje de pérdida de peso en cada etapa, que se presenta en las Tablas 4.3 y 4.4, donde el valor de la última etapa se corresponde con la proporción remanente de ceniza en base húmeda.

Tabla 4.3. TGA ceniza CPO

Nom.	T etapa (°C)	CPO - Test 1		CPO - Test 2		CPO - Test 3	
		% peso	% pérdida	% peso	% pérdida	% peso	% pérdida
T1	0	100,00	-	100,00	-	100,00	-
T2	100	98,95	1,05	94,18	5,82	93,39	6,61
T3	250	95,88	3,07	90,38	3,80	90,82	2,57
T4	350	94,28	1,59	88,13	2,25	88,56	2,26
T5	500	92,56	1,72	85,00	3,13	84,90	3,66
T6	>650 (ceniza)	81,03	11,54	74,94	10,06	73,46	11,44

Tabla 4.4. TGA ceniza CPR

Nom.	T etapa (°C)	CPO - Test 1		CPO - Test 2		CPO - Test 3	
		% peso	% pérdida	% peso	% pérdida	% peso	% pérdida
T1	0	100,00	-	100,00	-	100,00	-
T2	100	98,42	1,58	98,52	1,48	93,03	6,97
T3	250	94,41	4,01	94,58	3,93	89,44	3,59
T4	350	93,49	0,92	93,71	0,87	86,85	2,59
T5	500	91,88	1,61	92,27	1,44	84,18	2,67
T6	>650 (ceniza)	85,93	5,95	85,94	6,34	73,21	10,97

En la Tabla 4.5 se presenta la composición de las muestras de ceniza calculada en base seca a partir de los datos anteriores.

Tabla 4.5. Composición en base seca de las cenizas [%]

Componentes	CPO - 1	CPO - 2	CPO - 3	CPR - 1	CPR - 2	CPR - 3
Extraíbles	3,10	4,03	2,75	4,07	3,99	3,86
Hemicelulosa	1,61	2,39	2,42	0,93	0,88	2,78
Celulosa y Lignina	1,74	3,33	3,92	1,64	1,46	2,87
Lignina	11,66	10,68	12,25	6,05	6,44	11,79
Cenizas	81,89	79,57	78,66	87,31	87,23	78,70

En todas las cenizas analizadas existe celulosa, hemicelulosa y lignina, presentando las tres muestras del mismo material valores de concentración de estos componentes iguales dentro del error experimental esperado en este tipo de muestras, excepto para la CPR-3, que da mayores desviaciones. Esto puede ser debido a un error experimental, pero además es la muestra que presenta un mayor contenido en agua, lo que podría dar lugar a distorsión en los datos.

La concentración de componentes valiosos en las cenizas es mayor en el caso del residuo de Clara de Pino de La Orotava, por lo que se podría decir que el residuo de Clara de Pino de Las Raíces presenta como ventaja una menor resistencia a la separación de componentes por degradación térmica, dando cenizas con menos componentes valiosos.

Para la Clara de Pino de la Orotava se obtiene una composición media en cenizas de $80,04 \pm 1,67\%$, mientras que para la Clara de Pino de Las Raíces se obtiene una composición media en cenizas de $84,41 \pm 4,95\%$.

4.2 Estudio del método de separación de componentes

El objetivo principal de este trabajo es determinar el contenido en holocelulosa de los dos residuos en estudio, para posteriormente convertirla en energía. Esto se ha realizado por dos métodos, analizando cuál da lugar a mejores resultados para la separación de los componentes.

Para ello, se realizó previamente una extracción Soxhlet con el fin de cuantificar la materia extraíble de las muestras. Posteriormente, se ensayan las dos rutas alternativas descritas en la metodología experimental (apartado 3.3.4) para separar la lignina de los

componentes estructurales aprovechables energéticamente: la celulosa y la hemicelulosa (holocelulosa).

4.2.1 Separación de extraíbles

La separación de la materia extraíble se realizó mediante dos procesos de extracción Soxhlet para cada uno de los residuos: uno de ellos empleando Acetona y Agua (A-A) como disolvente y el otra Etanol/Tolueno (E-T). Se prepararon 6 test en cada caso.

Las cantidades de materia extraíble obtenidas en ambos residuos y para cada uno de los disolventes empleados se muestran en las Tablas 2 y 3 del Anexo I. A partir de las mismas y de la biomasa seca de partida, se calcularon los porcentajes en peso de extraíbles correspondientes a cada una de las muestras tratadas.

En la Tabla 4.6 se muestra el porcentaje de materia extraíble calculado para cada uno de los test, empleando Acetona y Agua como disolvente en todos los casos, tanto para la Clara de Pino de la Orotava como de Las Raíces.

Tabla 4.6. Fracción de extraíbles en muestras de CPO y CPR. Extracción con Acetona y Agua

ID_TEST	ID_MUESTRA	% Extraíbles
1	CPO	26,49
2	CPO	27,05
3	CPO	26,80
4	CPO	25,50
5	CPO	26,90
6	CPO	26,20
1	CPR	26,31
2	CPR	26,85
3	CPR	26,42
4	CPR	26,45
5	CPR	26,70
6	CPR	26,45

Los resultados muestran la reproducibilidad del método y la homogeneidad de la muestra, ya que para cada tipo de residuo el contenido de extraíble obtenido es prácticamente constante, con una desviación estándar muy baja para ambos, $\pm 0,57$ y $\pm 0,20$. En este caso, incluso, se podría calcular un valor medio para todas las muestras de los dos tipos de residuos, con un valor de $26,51 \pm 0,41\%$, lo que implica que la capacidad de extracción cuando se utiliza Acetona y Agua como disolvente es prácticamente la misma para los dos residuos, con valores ligeramente más altos para la Clara de Pino de Las Raíces.

Asimismo, en la Tabla 4.7 se muestra el porcentaje de extraíbles obtenido para cada uno de los test, empleando Etanol/Tolueno como disolvente para los mismos residuos.

Tabla 4.7. Fracción de extraíbles en muestras de CPO y CPR. Extracción con Etanol/Tolueno

ID_TEST	ID_MUESTRA	% Extraíbles
1	CPO	13,05
2	CPO	13,30
3	CPO	13,00
4	CPO	12,85
5	CPO	13,50
6	CPO	12,95
1	CPR	16,88
2	CPR	16,24
3	CPR	16,32
4	CPR	15,95
5	CPR	16,70
6	CPR	16,75

De nuevo se observa la reproducibilidad de los experimentos con desviaciones estándar para cada residuo de $\pm 0,24$ y $\pm 0,35$, pero en este caso diferentes para cada tipo de Clara de Pino.

En la Figura 4.3 se presentan los porcentajes promedio en función del tipo de residuo y del disolvente empleado durante la etapa de extracción.

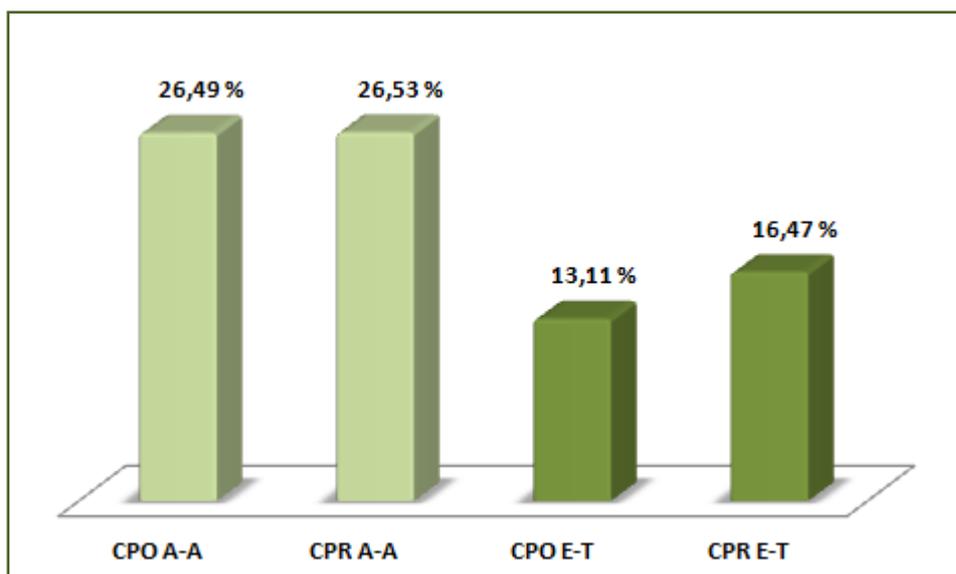


Figura 4.3. Fracción promedio de extraíbles en muestras de CPO y CPR

Tal y como puede apreciarse, en ambos residuos se obtiene un mayor porcentaje de extraíbles empleando Acetona y Agua como disolvente. Además, esta proporción es ligeramente superior para el caso de la Clara de Pino recogida en Las Raíces, recurriendo a cualquiera de los dos disolventes, aunque la diferencia es más apreciable cuando la extracción se realiza con Etanol/Tolueno.

Estas diferencias podrían ser atribuibles a las condiciones de crecimiento de la planta (medio climático, localización geográfica, edad, nutrientes, etc.) así como a las propias características genéticas de cada especie en particular y la composición química del suelo (Vassilev S. et al., 2010).

Una vez eliminados lo extraíbles, es decir, los componentes volátiles del residuo, se procede a determinar el mejor método de separación del resto de los componentes según las dos rutas comentadas en el capítulo anterior.

4.2.2 Separación de componentes mayoritarios según Ruta 1

Para cada uno de los residuos de Clara de Pino y métodos de extracción empleados anteriormente, se ensaya la identificada como Ruta 1 de separación de componentes mayoritarios. En ella, se aísla primeramente una fracción sólida rica en hemicelulosa, y en una segunda etapa de deslignificación, se separa la fracción rica en celulosa de la de lignina, siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.3.4.

Cabe destacar que durante el ensayo de esta Ruta se produjeron dos hechos de interés:

Por un lado, se obtuvo una fracción rica en hemicelulosa por encima del valor esperado, lo que lleva a suponer que en alguna etapa del proceso el sólido interacciona con otros elementos, resultando un compuesto con alto contenido en humedad y/o elevado grado de impurezas. Con el fin de obtener una fracción más pura en hemicelulosa, se procedió a realizarle una deslignificación.

En la Figura 4.4 se muestra la diferencia de las fracciones obtenidas antes y después de purificar. El compuesto situado a la derecha, correspondiente a la hemicelulosa sin purificar, presenta un aspecto de color muy oscuro que indica una mayor presencia de lignina en comparación con el compuesto de la izquierda, que tras el proceso de purificación presenta un color dorado más característico de la hemicelulosa.



Figura 4.4. Fracción rica en hemicelulosa antes (derecha) y después de purificar (izquierda)

Por otro lado, empleando la proporción de reactivos indicada en la bibliografía (Sun R. and Hughes S., 1998) para la separación de la celulosa y la lignina, no parece producirse la reacción de deslignificación esperada, pues no se detectó cambio de color ni formación de espumas en el interior del reactor. Por este motivo se repitió la reacción de deslignificación empleando doble proporción de reactivos.

En la Tabla 4.8 se recogen los porcentajes en peso obtenidos para cada uno de los fraccionamientos realizados en las muestras sin extraíbles, cuyos datos se encuentran en la Tablas 4 y 5 del Anexo I, una vez concluida la etapa extra de purificación.

Tabla 4.8. Fracciones finales en muestras de CPO y CPR sin extraíbles. Ruta 1

ID_MUESTRA	% Hemicelulosa	% Celulosa	% Lignina
CPO A-A	37,49	43,00	19,51
CPO E-T	46,53	28,02	25,45
CPR A-A	20,78	44,89	34,33
CPR E-T	23,17	47,83	29,00

Los resultados muestran que el contenido en holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) es mayor en el residuo procedente de La Orotava, independientemente del tipo de extraíble utilizado, debido a un mayor contenido en hemicelulosa. Además, la extracción con Etanol/Tolueno da lugar a un mayor contenido en hemicelulosa para ambos residuos.

Con objeto de confirmar la naturaleza de las fracciones obtenidas y evaluar el grado de separación conseguido en las mismas, se analizó la estructura química de los sólidos mediante FTIR, método descrito en el apartado 3.4 del capítulo anterior. En concreto, se obtuvieron los espectros de infrarrojo (IR) de las fracciones ricas en celulosa y hemicelulosa antes y después de la etapa extra de purificación, y posteriormente se compararon con los datos de la bibliografía.

Este procedimiento se repitió para cada una de las muestras de partida, recogiendo los correspondientes espectros en el Anexo II del presente Trabajo. Se llega a conclusiones similares, si bien a continuación se detallará, a modo de ejemplo, el estudio para la muestra denominada "CPO E-T", es decir, el residuo de Clara de Pino de La Orotava extraída con Etanol/Tolueno.

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los espectros IR de las fracciones ricas en hemicelulosa antes y después de la deslignificación, respectivamente.

Asimismo, en las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran los espectros de las fracciones ricas en celulosa antes y después de la deslignificación extra empleando doble relación de reactivos.

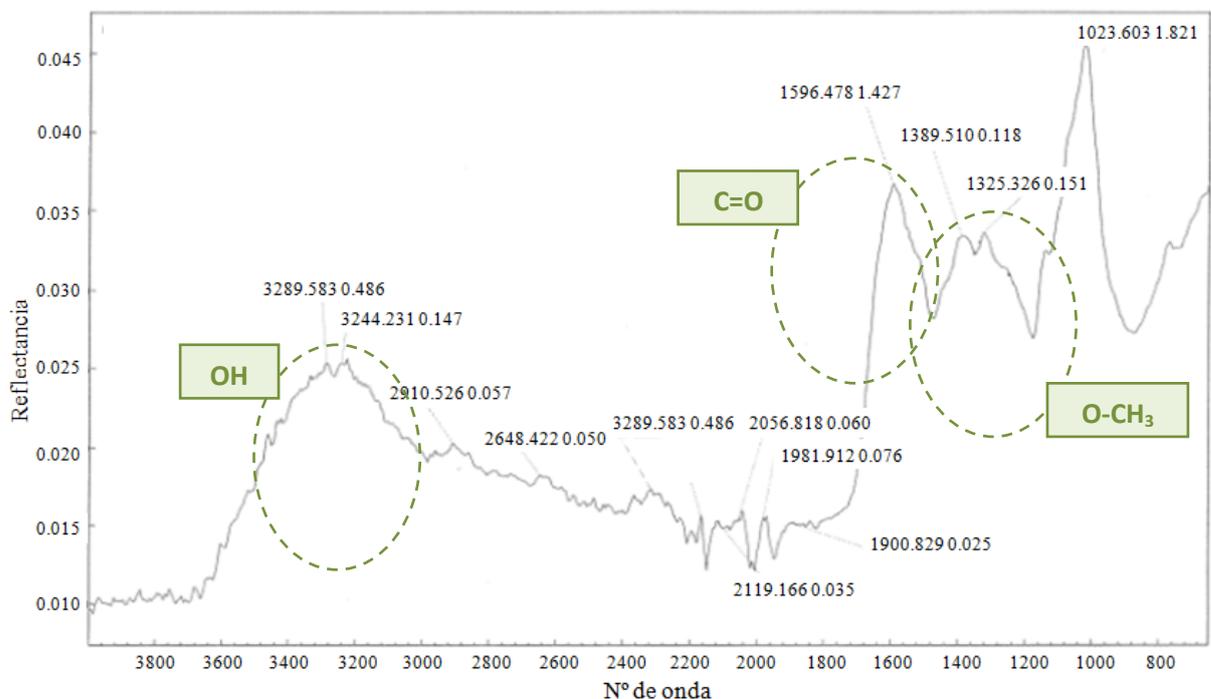


Figura 4.5. IR de fracción rica en hemicelulosa antes de purificar (CPO E-T). Ruta 1

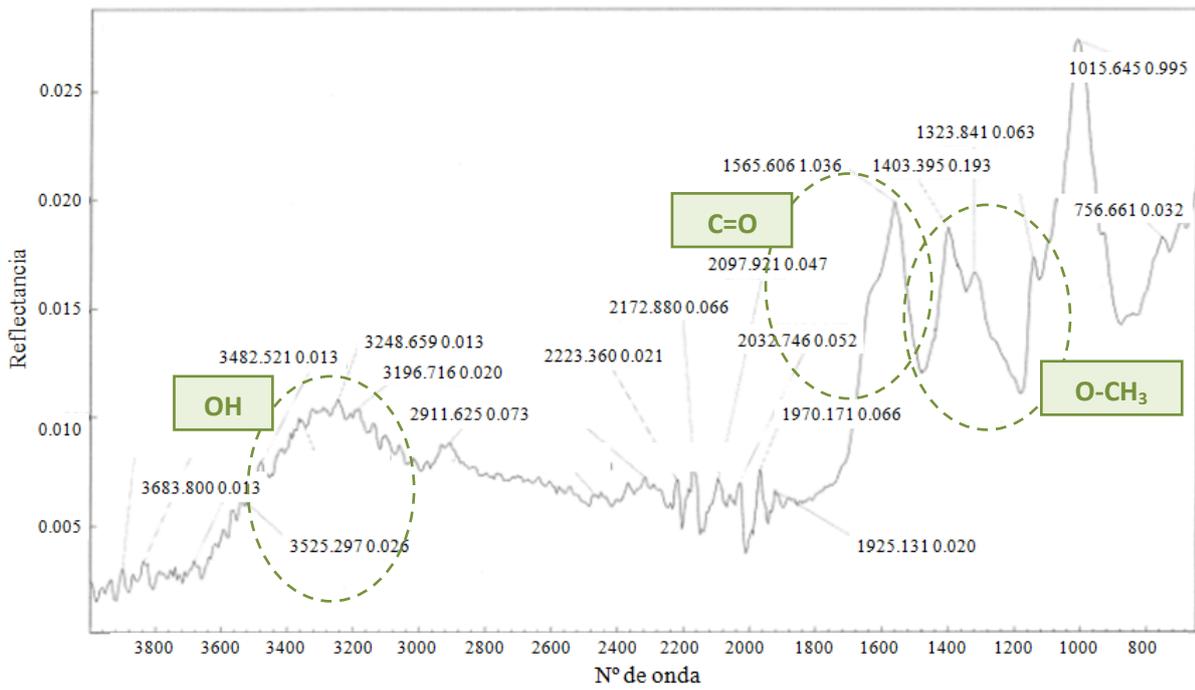


Figura 4.6. IR de fracción rica en hemicelulosa después de purificar (CPO E-T). Ruta 1

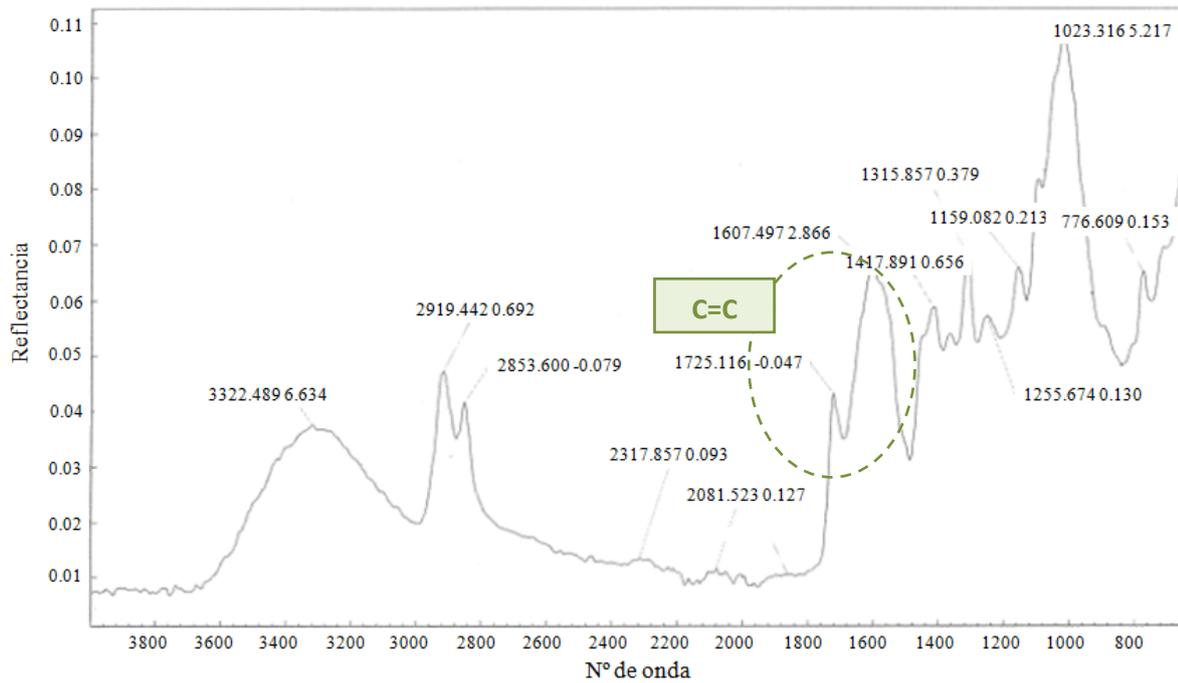


Figura 4.7. IR de fracción rica en celulosa antes de purificar (CPO E-T). Ruta 1

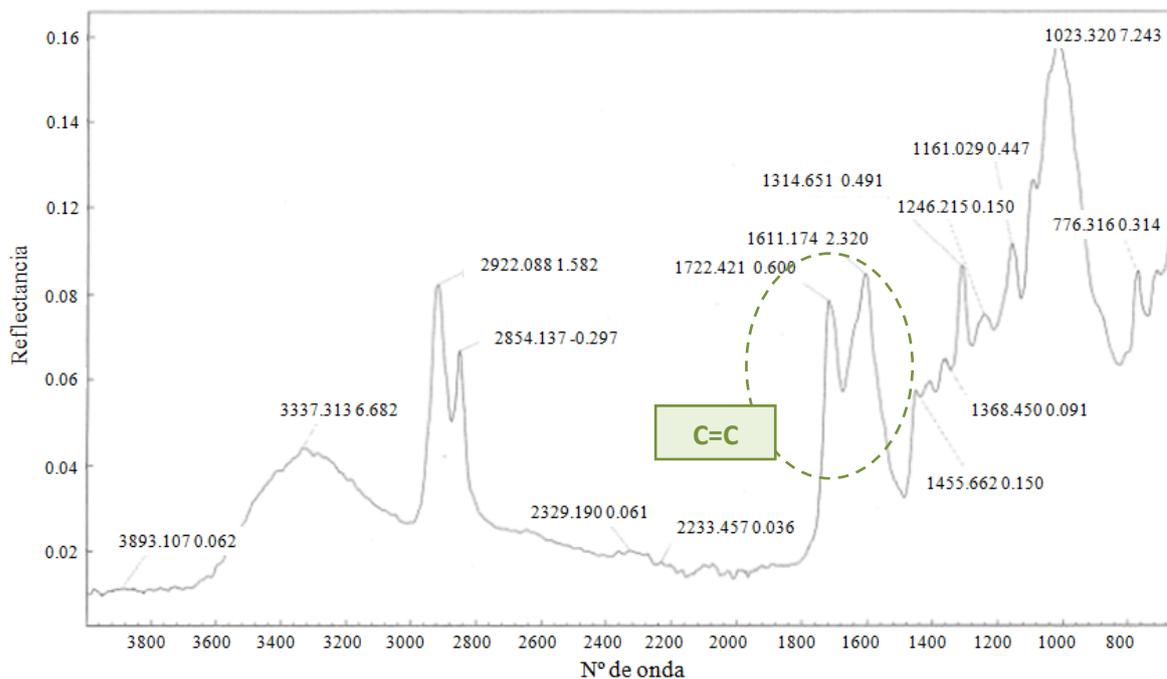


Figura 4.8. IR de fracción rica en celulosa después de purificar (CPO E-T). Ruta 1

Como se adelantó anteriormente, estos espectros se comparan con los encontrados en la bibliografía (Yang H. et al., 2007), que se recogen en la Figura 4.9, acompañados de la identificación de las bandas de absorción provocadas por la vibración de los distintos grupos funcionales.

A la vista de los datos mostrados en la Figura 4.9, se deduce que los tres componentes mayoritarios de la biomasa (lignina, celulosa y hemicelulosa) consisten mayoritariamente en alquenos, ésteres, compuestos aromáticos, cetonas y alcoholes, con diferentes grupos funcionales que contienen oxígeno. Sin embargo, muestran diferentes estructuras de IR. Así, la mayor absorbancia de OH y C-O se encuentra con la celulosa mientras que la hemicelulosa contiene más componentes de C=O. Por otro lado, el espectro de lignina muestra una importante diferencia en la región de $730\text{-}1830\text{ cm}^{-1}$ con la presencia de un grupo complejo, indicando que ésta podría ser rica en compuestos que contienen grupos O-CH₃, C-O-C y C≡C.

Si se comparan los espectros mostrados en la Figura 4.8 con los mostrados en las Figuras 4.4 y 4.5 correspondientes a la hemicelulosa, puede observarse cómo, la que está sin purificar presenta un pico de absorbancia de mayor área en la banda $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ debido a la presencia del grupo funcional OH. Al purificar la muestra, dicho área disminuye notablemente a la par que aumenta la altura del pico de la región $1510\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$, asociado al

grupo C=O característico de la hemicelulosa. No obstante, y pese a la etapa extra de deslignificación, seguirá existiendo influencia considerable de la lignina, teniendo en cuenta el pico asociado al grupo O-CH₃ que se encuentra en el intervalo 1430-1470 cm⁻¹.

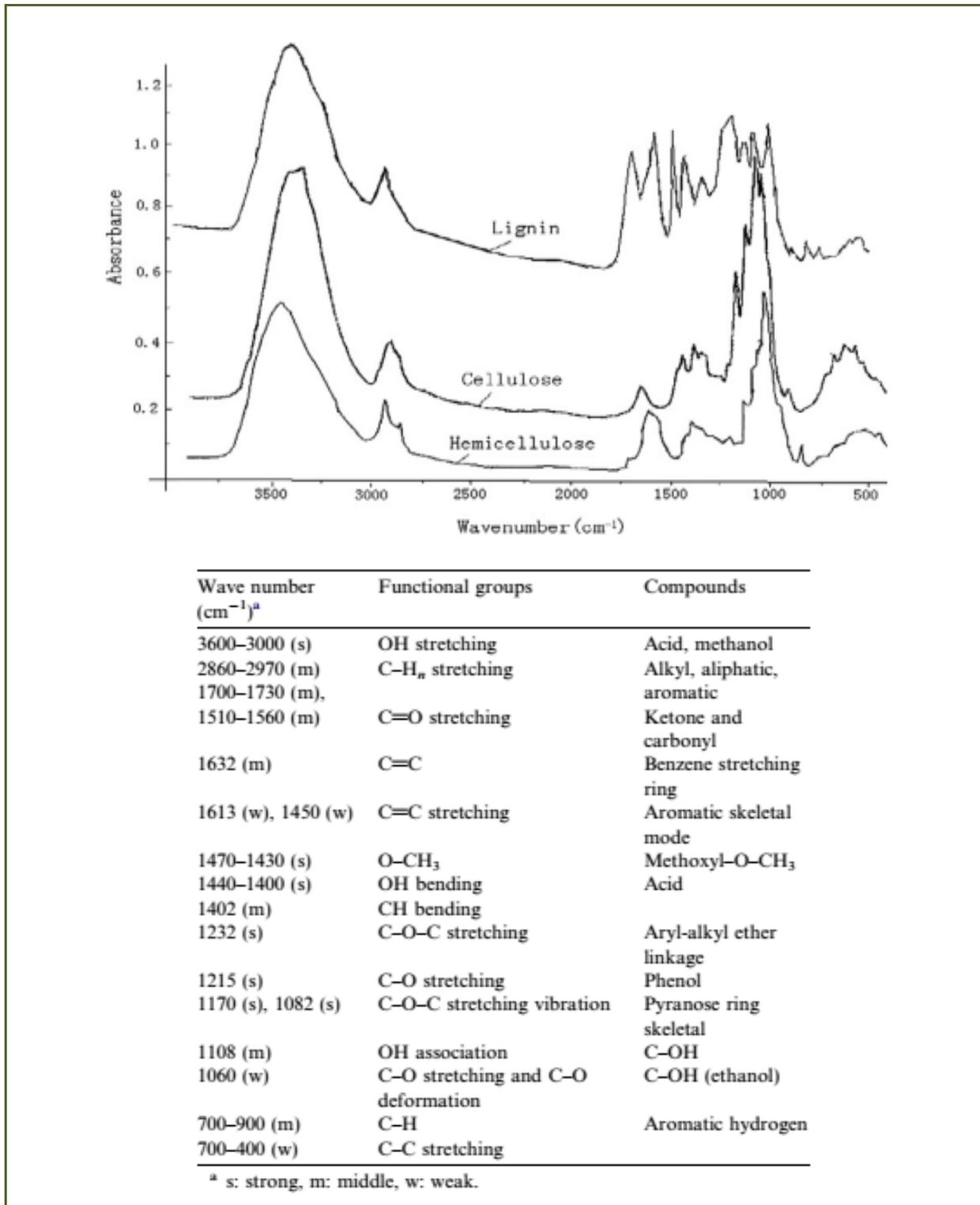


Figura 4.9. IR característico de la lignina, celulosa y hemicelulosa (Yang H. et al., 2007)

Por otra parte, si se comparan las Figuras 4.7 y 4.8 correspondientes a la celulosa, se aprecia cómo tras la doble deslignificación de la fracción rica en celulosa prácticamente desaparece el pico de absorbancia localizado en el intervalo 1430-1470 cm^{-1} , asociado al grupo O-CH₃ frecuente en la lignina. A pesar de ello, continúa observándose que la muestra contiene el doble pico encontrado en 1632 cm^{-1} producido por la presencia del grupo funcional C=C, es decir, que no está totalmente purificada o existe una contaminación por grupos bencenos.

Por tanto, tal y como se esperaba, existe una diferencia en los espectros de infrarrojo para los sólidos obtenidos antes y después de la etapa de purificación. De esto se deduce que, en efecto, las muestras podrían contener alguno de los productos utilizados en el proceso, teniendo lugar un error por exceso, además de no haberse conseguido el grado de separación adecuado en primera instancia, especialmente en lo que respecta a la lignina. Esto significa que este método no sería del todo recomendable para la separación de componentes de biomasa forestal.

4.2.3 Separación de componentes mayoritarios según Ruta 2

Para cada uno de los residuos de Clara de Pino y métodos de extracción empleados anteriormente, se ensaya paralelamente la Ruta 2 de separación de componentes mayoritarios, siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.3.4. Para ello, se aísla en una única etapa un residuo líquido rico en lignina, obteniéndose directamente una fracción rica en holocelulosa. Se repiten dos test para cada muestra.

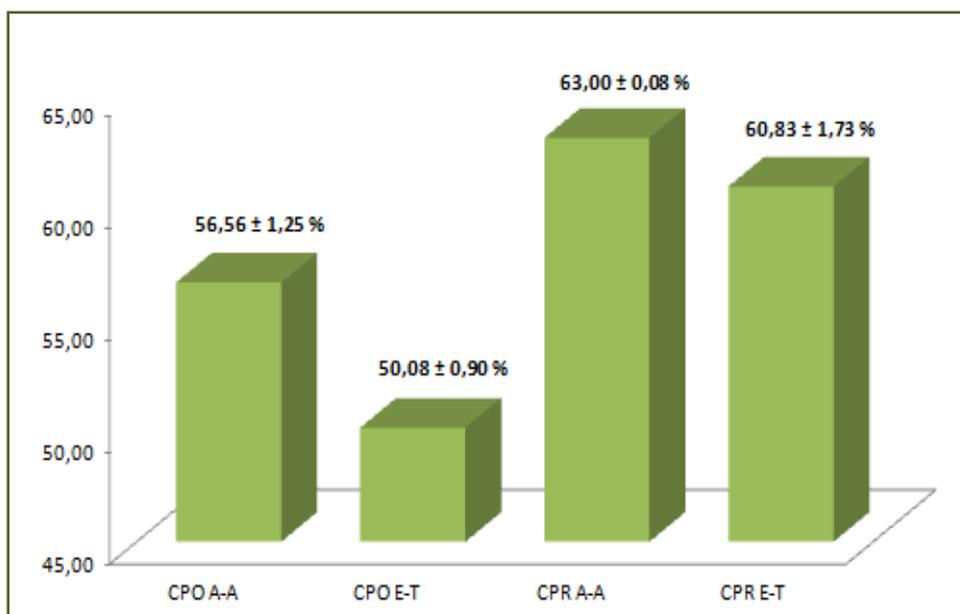
Tal y como se esperaba, la reacción de deslignificación siguiendo la Ruta 2 es más lenta. Se observa como en este caso la hemicelulosa tiene un efecto inhibitor, pues el cambio de color se produce a los 15 minutos tras agregar los reactivos, mientras que en la deslignificación siguiendo la Ruta 1 el cambio se produce de inmediato tras agregar el clorito de sodio al reactor. Además, se observa menor formación de espuma y vapores.

Los porcentajes obtenidos para cada uno de los fraccionamientos realizados se presentan en la Tabla 4.9 para ambos residuos sin extraíbles. Los datos en peso se encuentran en la Tabla 6 del Anexo I.

Tabla 4.9. Fracciones de holocelulosa y lignina en muestras de CPO y CPR sin extraíbles. Ruta 2

ID_TEST	ID_MUESTRA	% Holocelulosa	% Lignina
1	CPO A-A	57,44	42,56
2	CPO A-A	55,67	44,33
1	CPO E-T	49,44	50,56
2	CPO E-T	50,72	49,28
1	CPR A-A	63,06	36,94
2	CPR A-A	62,94	37,06
1	CPR E-T	59,61	40,39
2	CPR E-T	62,06	37,94

Los valores promedio del contenido en holocelulosa para cada tipo de muestra y disolvente empleado durante la extracción Soxhlet se presentan en la Figura 4.10, acompañados de su desviación estándar.

**Figura 4.10.** Fracción media de holocelulosa en muestras de CPO y CPR sin extraíbles. Ruta 2

Los bajos valores obtenidos para la desviación estándar indican la reproducibilidad de los métodos experimentales. Se observa así, que por cualquiera de los dos métodos de extracción se obtiene un mayor contenido en holocelulosa a partir del residuo procedente de Las Raíces e independientemente del origen se obtiene una mayor proporción cuando se utiliza como disolvente Acetona y Agua, aunque la diferencia es mayor para el residuo de La Orotava (11%) que para el procedente de Las Raíces (3,5%).

Analizando la descripción de la metodología experimental para cada una de las rutas estudiadas, la principal ventaja en el uso de la mezcla Etanol/Tolueno como disolvente es el menor tiempo de proceso en una única etapa, pues la Acetona y Agua requiere de dos etapas consecutivas y necesita el doble de tiempo para la extracción. Sin embargo, los resultados obtenidos indican una mayor cantidad de holocelulosa cuando se parte de Clara de Pino extraída con Acetona y Agua.

Si se toma además en consideración el elevado coste, no sólo económico sino también medioambiental, derivado del uso del Etanol/Tolueno, podría descartarse como disolvente recomendable para una extracción Soxhlet utilizando muestras de Clara de Pino como materia prima y se recomienda que la extracción se realice con Acetona y Agua.

Para comprobar el efecto de la concentración de reactivos, se separaron los componentes de una muestra de residuo de Clara de Pino de La Orotava extraída con Etanol/Tolueno siguiendo una Ruta 2, esta vez empleando doble proporción de reactivos durante la etapa de deslignificación respecto a las cantidades recomendadas en la bibliografía (Sun R. and Hughes S., 1998).

En la Figura 4.11 se muestra una representación gráfica comparativa entre la proporción de la fracción rica en celulosa que se obtiene empleando simple o doble relación de reactivos. Los datos obtenidos para la determinación del contenido en extraíbles y en componentes mayoritarios quedan recogidos en las Tablas 7 y 8 del Anexo I, respectivamente.

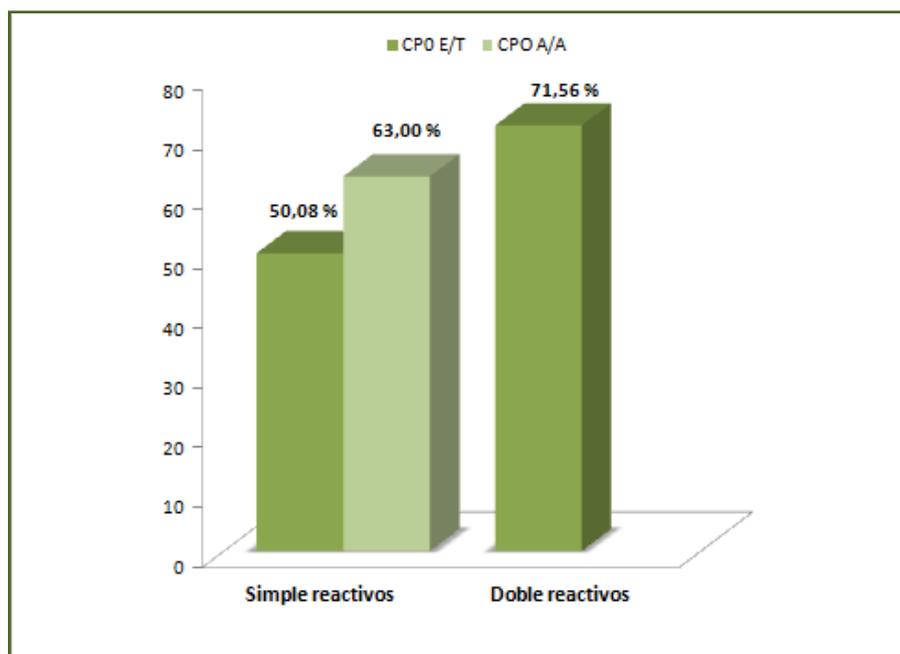


Figura 4.11. Proporción de holocelulosa en Clara de Pino usando simple y doble relación de reactivos.

Los resultados muestran que, usando doble proporción en reactivos cuando se utiliza como disolvente Etanol/Tolueno, se obtiene un 30% más de holocelulosa para la misma muestra. Sin embargo, si se compara con la cantidad de holocelulosa obtenida para la misma muestra extraída con Acetona y Agua usando una relación simple, se puede ver como el valor sólo se incrementa en un 12%, aumento poco significativo que no justificaría el gasto extra en reactivos. Por este motivo, sigue siendo recomendable el uso del sistema Acetona y Agua para la extracción.

Con el objeto de comprobar la estructura química de las fracciones ricas en holocelulosa obtenidas en la Ruta 2, se realizó la determinación por espectroscopía infrarroja. Los espectros de IR obtenidos, se comparan con los mostrados en el apartado anterior.

Este procedimiento se realizó nuevamente con cada uno de los ocho test realizados, llegando a conclusiones similares (los espectros están recogidos en el Anexo II), si bien a continuación se detallará el estudio para el primer test de la muestra denominada "CPR A-A", correspondiente al residuo de Clara de Pino de Las Raíces extraída con Acetona y Agua.

En la Figura 4.12 se muestra el espectro de la fracción rica en holocelulosa procedente de la muestra de interés. Como se puede apreciar, éste es muy similar al mostrado en la Figura 4.7, si bien los picos característicos de la celulosa son menos notorios debido al efecto de la presencia de la hemicelulosa.

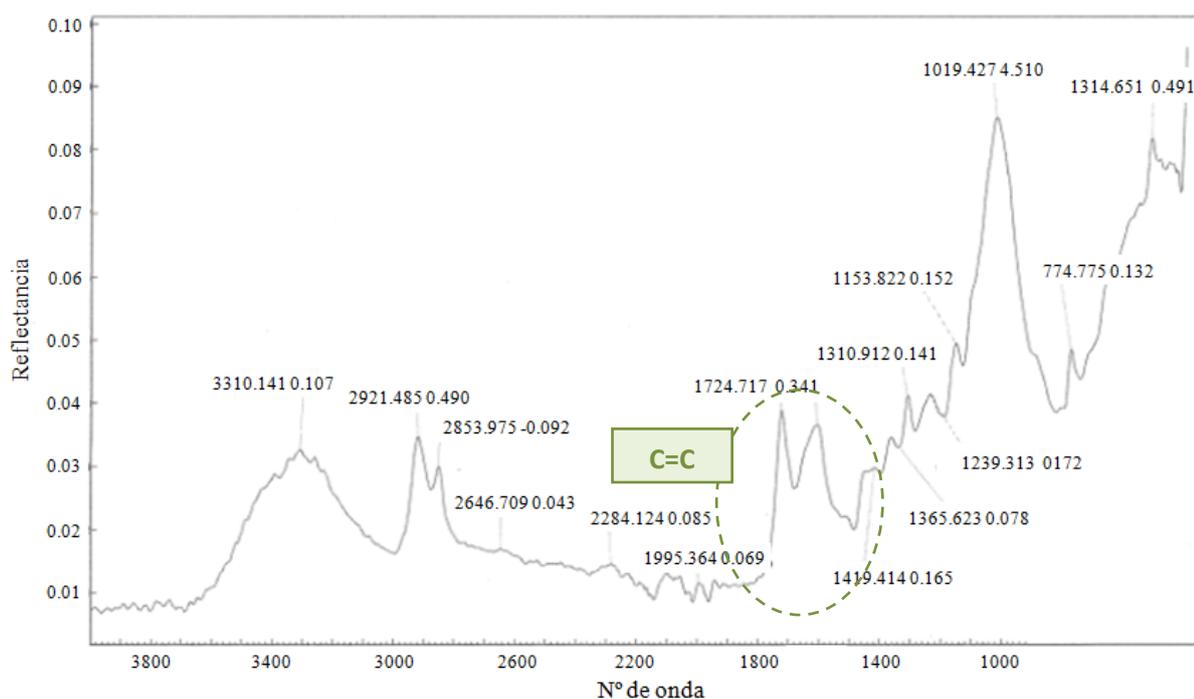


Figura 4.12. IR de fracción rica en holocelulosa (CPR A-A Test 1). Ruta 2

A priori, no debería de haber una influencia tan fuerte de los grupos funcionales presentes en la lignina. En efecto, en el gráfico se observa que el doble pico en 1600 - 1700 cm^{-1} que se aprecia en el espectro de la Figura 4.10 (absorbancia = 0,04) es menos pronunciado que el de la Figura 4.7 (absorbancia = 0,08), lo que indica una menor presencia de lignina. Se deduce por tanto, que siguiendo la Ruta 2 se consigue una separación más eficaz entre la materia aprovechable desde un punto de vista energético y la lignina, obteniéndose una fracción rica en holocelulosa con mayor grado de pureza.

4.2.4 Comparación entre las Rutas 1 y 2

Una vez analizadas las dos posibles rutas propuestas se puede comparar su eficacia teniendo en cuenta la cantidad holocelulosa que se ha obtenido para cada una de ellas. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 4.10, donde la fracción de holocelulosa de la Ruta 1 se ha obtenido directamente por la suma entre las fracciones ricas en celulosa y hemicelulosa.

Tabla 4.10. Fracciones de holocelulosa en muestras de CPO y CPR sin extraíbles. Rutas 1 y 2

ID_MUESTRA	% Holocelulosa - Ruta 1	% Holocelulosa - Ruta 2
CPO A-A	80,49	56,56
CPO E-T	74,55	50,08
CPR A-A	65,67	63,00
CPR E-T	71,00	60,83

Los resultados muestran un mayor porcentaje de holocelulosa partiendo del residuo de Clara de Pino de La Orotava para la Ruta 1, mientras que estos porcentajes son mayores para la muestra de Las Raíces siguiendo la Ruta 2.

En general, se observan mejores rendimientos en la Ruta 1, destacando como principal ventaja la obtención de una fracción rica en celulosa, componente de mayor interés desde el punto de vista del aprovechamiento energético. Sin embargo, los resultados presentados indican que las fracciones ricas en celulosa y hemicelulosa obtenidas por la Ruta 1 podrían contener un exceso de lignina e impurezas.

Si se observa la Figura 4.13, puede comprobarse la diferencia entre los sólidos ricos en celulosa (imagen de la izquierda) y holocelulosa (imagen de la derecha) obtenidos para una misma muestra de partida, siguiendo las Rutas 1 y 2, respectivamente. En esta última, el sólido presenta un aspecto más blanquecino, o lo que es lo mismo, menor presencia de lignina en la fracción.



Figura 4.12. Fracciones ricas en celulosa (izquierda) y holocelulosa (derecha) siguiendo Rutas 1 y 2, respectivamente

Teniendo en cuenta no sólo la gran complejidad de dicha Ruta (que repercutiría en mayores tiempos de proceso y costes en reactivos y operaciones) sino además la posible presencia de lignina e impurezas, patente en los análisis realizados, no se justificaría el uso de la Ruta 1 de cara a futuros experimentos. Esto está reforzado, además, por el hecho de que la Ruta 2 puede conseguir contenidos de holocelulosa de aproximadamente 57% para el residuo procedente de La Orotava y de un 63% para el de Las Raíces.

Por tanto, en base a todas las variables analizadas, se define como la metodología más viable aquella que sigue la Ruta 2 para la separación de los componentes mayoritarios en muestras de Clara de Pino, empleando Acetona y Agua como medio disolvente.

4.3 Separación de componentes con método optimizado

Una vez definido el método óptimo, se ensayan con él nuevas muestras de Clara de Pino procedentes de Las Raíces (CPR-2) y se comparan con una nueva especie a incluir en el estudio: el Monteverde (M).

4.3.1 Residuo de Clara de Pino de Las Raíces

En una primera etapa se determinó el contenido en agua del residuo original, así como el porcentaje de materia extraíble en base seca empleando como disolvente Acetona y Agua, según los procedimientos comentados en los apartados 3.3.1 y 3.3.3 del capítulo anterior.

En la Tablas 9 y 11 del Anexo I se adjuntan los resultados obtenidos en peso para la determinación del contenido tanto en humedad como en materia extraíble, respectivamente. En la Tabla 4.11 se muestran los porcentajes de humedad y extraíbles calculados a partir de ellos.

Tabla 4.11. Contenido en humedad y fracción de extraíbles en muestra de Clara de Pino CPR-2

ID_MUESTRA	% Humedad	% Extraíbles
CPR-2	13,27	11,46

El contenido en humedad es inferior al de la muestra de Las Raíces analizada en apartados anteriores, lo que puede ser debido a la diferente zona de recogida y a la época del año en que se realizó.

Una vez obtenidos estos parámetros, se realizan tres test para determinar el contenido en cenizas de la muestra de Clara de Pino deshidratada, según el procedimiento comentado anteriormente. En la Tabla 10 del Anexo I se adjuntan los resultados en peso medidos para la determinación de este parámetro, mientras que los porcentajes calculados se muestran en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Contenido en cenizas en muestra de Clara de Pino CPR-2

ID_TEST	ID_MUESTRA	% Ceniza
1	CPR-2	1,15
2	CPR-2	1,21
3	CPR-2	2,04

El valor medio del contenido en ceniza del residuo seco es de $1,47 \pm 0,49\%$, siendo la desviación de los resultados la esperada en estos tipos de muestras, donde es muy difícil conseguir homogeneidad.

A continuación se determinó el contenido en componentes mayoritarios de la muestra sin extraíbles, siguiendo la Ruta 2 que ha sido seleccionada como idónea. Las cantidades en masa obtenidas en cada una de las fracciones se muestran en la Tabla 12 del Anexo I, mientras que los porcentajes en peso calculados para cada uno de los fraccionamientos realizados se recogen en la Tabla 4.13. Se repitieron tres test.

Los resultados muestran de nuevo la reproducibilidad de los experimentos, obteniéndose un contenido medio en holocelulosa de $69,56 \pm 1,95\%$ y $30,43 \pm 1,95\%$ de lignina.

Tabla 4.13. Fracciones de holocelulosa y lignina en muestra de Clara de Pino CPR-2

ID_TEST	ID_MUESTRA	% Holocelulosa	% Lignina
1	CPR-2	67,37	32,63
2	CPR-2	70,19	29,81
3	CPR-2	71,13	28,87

Partiendo de las cantidades obtenidas en cada una de las fracciones y de la biomasa seca de partida, se recalculan los porcentajes en peso correspondientes a cada una de ellas, considerando todo el residuo seco y no solo la materia extraída. En cuanto al contenido en ceniza, se considera que en el proceso de la Ruta 2 ésta se encuentra incluida en la fracción lignina, ya que durante la reacción de deslignificación las cenizas permanecen sin reaccionar como residuo junto a la misma.

Una vez tomadas en cuenta estas consideraciones, la composición media en base seca del residuo de Clara de Pino de Las Raíces es la que se presenta en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Composición media de la muestra de Clara de Pino CPR-2 en base seca

ID_MUESTRA	% Extraíbles	% Holocelulosa	% Lignina	% Cenizas
CP	11,46	69,56	17,51	1,47

Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos con el anterior residuo de Clara de Pino se observa que el contenido en holocelulosa es un 9,4% superior, diferencia que entra dentro del error experimental cuando se trabaja con este tipo de residuos.

4.3.2 Residuo de Monteverde

Como se comentó anteriormente, una vez optimizado el proceso se analizó otro tipo de residuo precedente de los montes de Tenerife, el Monteverde.

El procedimiento de trabajo ha sido el mismo que el del aparatado anterior. Así, en la Tabla 4.15 se recoge el contenido en agua del residuo original así como el porcentaje de materia extraíble en base seca empleando como disolvente Acetona y Agua. Los datos obtenidos en peso se recogen nuevamente en las Tablas 9 y 11 del Anexo I.

Tabla 4.15. Contenido en humedad y fracción de extraíbles en muestra de Monteverde M

ID_MUESTRA	% Humedad	% Extraíbles
M	11,86	7,23

Se observa que el contenido en agua es ligeramente inferior al obtenido para la Clara de Pino, pero en este caso además de la diferencia del lugar de procedencia y de la época de recogida hay que tener en cuenta que la estructura del residuo es diferente.

Por otro lado, se realizan tres test para determinar el contenido en cenizas de la muestra de Monteverde deshidratada. En la Tabla 10 del Anexo I se adjuntan los resultados en peso medidos para la determinación de este parámetro, mientras que los porcentajes de ceniza calculados se muestran en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16. Contenido en cenizas en muestra de Monteverde M

ID_TEST	ID_MUESTRA	% Ceniza
1	M	5,92
2	M	5,43
3	M	5,92

El valor medio del contenido en ceniza del residuo seco es de $5,75 \pm 0,28\%$, siendo la desviación de los resultados incluso inferior a la de las muestras anteriores.

Nuevamente se determinó el contenido en componentes mayoritarios de la muestra sin extraíbles siguiendo la Ruta 2. Las cantidades en masa obtenidas en cada una de las fracciones se muestran en la Tabla 12 del Anexo I, mientras que los porcentajes en peso calculados para cada uno de los fraccionamientos realizados se recogen en la Tabla 4.17. Se repitieron tres test.

Tabla 4.17. Fracciones de holocelulosa y lignina en muestra de Monteverde M

ID_TEST	ID_MUESTRA	% Holocelulosa	% Lignina
1	M	53,13	46,88
2	M	54,75	45,25
3	M	55,62	44,38

Los resultados muestran una vez más la reproducibilidad de los experimentos, obteniéndose un contenido medio en holocelulosa de $54,50 \pm 1,26\%$ y $45,50 \pm 1,26\%$ de lignina.

Partiendo de las cantidades obtenidas en cada una de las fracciones y de la biomasa seca de partida, se recalculan los porcentajes en peso en base seca correspondientes a cada una de ellas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.18, donde los porcentajes se han obtenido

siguiendo los criterios considerados para determinar la composición de la muestra de Clara de Pino, presentada en la Tabla 4.14.

Tabla 4.18. Composición media de la muestra de Monteverde M en base seca

ID_MUESTRA	% Extraíbles	% Holocelulosa	% Lignina	% Cenizas
M	7,23	54,5	32,51	5,76

4.3.3 Comparación entre las biomásas estudiadas

Una vez obtenida la composición de los dos últimos residuos estudiados, que se han realizado con la misma metodología, se puede comparar la separación de componentes obtenida. Así, en la Figura 4.14 se presenta la composición en base seca de ambos residuos en sus componentes mayoritarios.

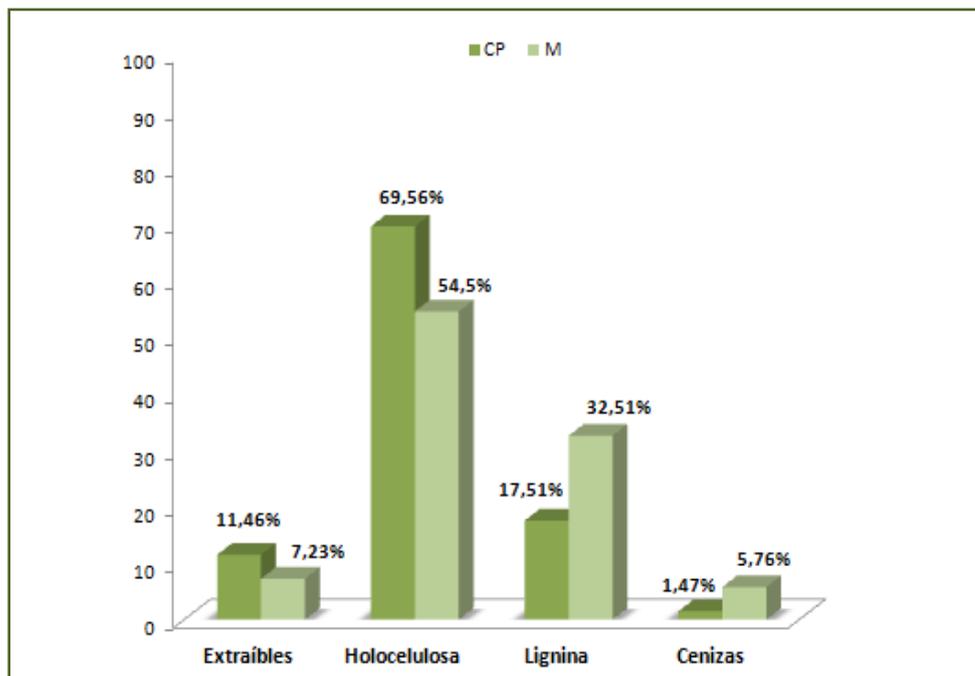


Figura 4.14. Composición de las muestras de Clara de Pino CPR-2 y Monteverde M en base seca

A la vista de los resultados, es evidente que el rendimiento de separación de holocelulosa para el caso de la Clara de Pino es el más alto.

Así, se observa que, en general, el residuo de Monteverde presenta menor contenido en holocelulosa y extraíbles, aumentando su contenido en lignina y cenizas. En cualquier caso, su contenido en holocelulosa es de 54,5%, solo un 15% menos que el residuo de Clara de Pino de Las Raíces y suficientemente alto como para considerar su separación.

De acuerdo a los datos presentes en el Plan de Residuos de Canarias, la producción de residuos de Clara de Pino en las islas asciende a un total de 480.933 t/año. Si se toma en cuenta el porcentaje medio de holocelulosa en una muestra de residuo húmedo, estos residuos darían lugar a una producción de holocelulosa de 251.816 t/año.

Tomando en consideración que la mayor parte de los bosques canarios corresponden a pinares con aproximadamente 70.000 ha, siendo el Monteverde el que ocupa el segundo lugar extensión contando con unas 25.000 ha, el Plan de Residuos de Canarias reporta una producción de residuo de Monteverde en Canarias de 250.290t/año, que considerando el contenido en holocelulosa que posee, daría lugar a una producción de 120.230 t/año de dicho producto. Por tanto, por cada tonelada de holocelulosa obtenida a partir de Monteverde se obtendrían aproximadamente el doble de toneladas de holocelulosa a partir de Clara de Pino y utilizando en conjunto los dos residuos se podrían obtener 372.046 t/año de holocelulosa.

Así, aunque el Monteverde no proporcione la mejor fuente de materia prima para la obtención de holocelulosa, y con el objetivo de aprovechar todos los recursos forestales disponibles, se recomienda de cara a una futura posible aplicación a escala industrial emplear como materia prima una mezcla entre ambos residuos en las proporciones adecuadas, de manera que no se comprometa el buen rendimiento del producto de interés durante la separación.

Por otro lado, comparando el contenido medio en holocelulosa entre las muestras de Clara de Pino tomadas durante el mes de abril y las del mes de agosto, ambas procedentes de la misma zona, se puede constatar cómo se han obtenido mejores resultados con las muestras recogidas en abril. Estos datos están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía (Belkhir S. et al., 2013), de que los contenidos más bajos en celulosa se registran en hojas cosechadas durante el invierno, incrementándose en primavera y comenzando a disminuir nuevamente en verano. Según Belkhir S. et al. (2013), la disminución en el contenido de celulosa de la primavera al verano puede ser debido a la actividad fotosintética reducida asociada a una mayor ausencia de lluvias y a una temperatura media más elevada, que afecta la síntesis de moléculas de celulosa en las paredes de fibra.

Por tanto, de ser posible, se podría establecer un período de recogida de residuos que optimizara el contenido final de holocelulosa.

Capítulo 5. Conclusiones

A partir de la caracterización de los residuos de biomasa forestal estudiados, se llega a las siguientes conclusiones:

1. La situación geográfica y estación del año de recogida de las muestras influyen sobre los resultados obtenidos, siendo necesario establecer un programa de recolección en función de la localización y la climatología para obtener el máximo rendimiento posible en materia aprovechable energéticamente. La estación idónea para la recogida de residuos forestales estudiados fue la primavera, pues para una misma ubicación las hojas cosechadas en el mes de abril presentaron mayor contenido en celulosa.
2. Los residuos con menor contenido en cenizas presentan un mayor rendimiento en celulosa. Las muestras de Clara de Pino recogidas en Las Raíces contienen menos cenizas que las recogidas en La Orotava, y estas a su vez menos que las de Monteverde recogidas en Las Mercedes. Siguiendo la Ruta 2, la mayor fracción rica en holocelulosa se obtiene para la Clara de Pino procedente de Las Raíces y la menor para el Monteverde.
3. En la extracción por Soxhlet, para todos los residuos, la combinación más eficaz como solvente es la de Acetona y Agua, repercutiendo además en una mayor cantidad de holocelulosa extraída a partir de la muestra sin extraíbles.
4. Las muestras extraídas con Etanol/Tolueno presentaron rendimientos más bajos en holocelulosa. Sumando a ello el coste económico y el impacto ambiental derivado del uso del Tolueno, se descartaría el uso de este disolvente para separar la materia extraíble de residuos de biomasa forestal.
5. La Ruta 1 no es adecuada para la separación de los componentes mayoritarios de los residuos, considerando su rendimiento, alta duración y complejidad.
6. Siguiendo la Ruta 2 se consigue una separación más eficaz entre la materia aprovechable desde un punto de vista energético y la lignina, obteniéndose una fracción rica en holocelulosa con mayor grado de pureza. Esta es la opción recomendada como la más viable para la separación de los componentes mayoritarios en residuos de Clara de Pino, empleando Acetona y Agua como solvente.

7. El aumento en la fracción rica en holocelulosa obtenida, empleando durante la reacción de deslignificación el doble de la proporción de ácido acético y clorito de sodio respecto al sólido, no justificaría el gasto adicional en reactivos.
8. Empleando la misma metodología para la separación de los componentes, el residuo de Clara de Pino presentó mejores características que el de Monteverde como fuente de materia prima para la obtención de holocelulosa.
9. Los resultados de este trabajo confirmarían la viabilidad técnica del proceso de separación de los principales componentes de residuos de biomasa forestal para su aprovechamiento desde el punto de vista energético. Cuando se utiliza la Ruta 2, se podría obtener una producción de holocelulosa de 372.046 t/año.

From the characterization of waste forest biomass studied, the following conclusions have been reached:

1. The geographical location and the season of the year play an important role in the results obtained, so it is necessary to plan a collection calendar that takes into account the place and the weather, to get as much useful biomass, as possible. The suitable season to get the waste forest biomass was the spring, due that for the same location, the leaves collected on April had higher cellulose content.
2. The waste biomass with less ash content have higher yield in cellulose. The “Clara de Pino” waste collected in “Las Raíces” has less ash that the samples collected in “La Orotava”, and these, have less ash that “Monteverde” waste collected in “Las Mercedes”. Following Route 2, the samples with higher percentage in holocellulose was the “Clara de Pino” from “Las Raíces”. The lower percentage of holocellulose was from “Monteverde” samples.
3. In the Soxhlet extraction, for all the residues studied, the most effective combination as solvent used was Acetone-Water, giving place also to a higher amount of holocellulose extracted from the sample without light compounds.
4. The samples extracted by Ethanol-Toluene showed low yields in holocellulose. Taking into account also, the economic cost and the environmental impact of the use of Toluene, the use of this solvent mix is not recommended to get the extractable products of the waste forest biomass.
5. The Route 1 is not a suitable method to separate the main components of the forest biomass, taking into account the yield obtained, the time required and it is complexity.
6. Following Route 2, an effective separation of useful material and the lignine is obtained, giving place to a product with high concentration of holloceluse and higher purity. This is the option recommended as the most viable to get the separation of the main compounds in the samples of “Clara de Pino” using Acetone-Water as a solvent.
7. The increase in the rich fraction in holocellulose obtained during the delignification reaction with double amount of acetic acid and sodium chlorite regarding the solid, would not justify the additional cost produced.

8. Using the same method for the separation of compounds, the residue of “Clara de Pino” showed better characteristics than the “Monteverde” as raw material to obtain holocellulose.
9. The results of this work confirm the technical feasibility of the process of separation of the main compounds of forest biomass wastes for its use from the energy point of view. When route 2 is used a holocellulose production of 372.046 t/year can be obtained.

Capítulo 6. Bibliografía

- Álvarez A., Pizarro C., Folgueras M.B. *Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico*. Ad Futurum - Universidad de Oviedo 2012.
- Aro N., Pakula T., Penttila M. *Transcriptional regulation of plant cell wall degradation by filamentous fungi*. Microbiol 2005; Rev. 29: 719-739.
- Belkhir S., Koubaa A., Khadhri A., Ksontini M., Nadji H., Smiti S., Stevanovic T. *Seasonal effect on the chemical composition of the leaves of Stipa Tenacissima L. and implications for pulp properties*. Industrial Crops and Products 2013; 44: 56-61.
- Boletín Oficial de Canarias núm. 134, lunes 15 de octubre de 2001. Decreto 161/2001, de 30 de julio, por el que se aprueba el Plan Integral de Residuos de Canarias.
- Caparrós S., Ariza J., Garrote G., López F., Díaz M.J. *Optimization of Paulownia fortunei L. autohydrolysis-organosolv pulping as source of xylooligomers and cellulose pulp*. Industrial Engineering Chemistry & Research 2007; 46: 623-631.
- Caparrós S., Garrote G., Ariza J., López F. *Autohydrolysis of Arundo donax L., a kinetic assessment*. Industrial Engineering Chemistry & Research 2005; 45 (26): 8909-8920.
- Czernik S., French R., Feik C., Chornet E. *Production of hydrogen from biomass by pyrolysis/steam reforming*. In: Gregoire-Pradó D., Lau D., editors. *Advances in hydrogen energy*. New York: Kluwe Academic/Prenum Publishers 2000; 87-91.
- Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE.
- Doherty W.O.S., Mousavioun P., Fellows C.M. *Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers*. Industrial Crops and Products 2011; 33: 259-276.
- García J.L., Febles M.F. *El aprovechamiento agroganadero del Monteverde en la isla de La Palma (Canarias)*. Boletín de la A.G.E. 2002; 33: 7-22.
- Goudriaan F., Van de Beld B., Boerefijn F.R., Bos G.M., Naber J.E., Van der Wal S., Zeevalkink J.A. *Thermal efficiency of the HTU process for biomass liquefaction*. Tyrol, Austria: Progress in thermochemical biomass conversion 2000.

- Grupo Catálisis Heterogénea - Dpto. de Ing. Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de La Laguna. *Estudio científico-técnico acerca del procesado de biomasa*. Informe Fase III Proyecto: Diesel Renovable Alternativo al Gasoil Convencional 2014.
- Hamelinck C.H., Faaij A.P.C. *Outlook for advanced biofuels*. Energy Policy 2006; 34: 3268-3283.
- Izumi Y., Kojo A. *Long-chain xylooligosaccharide compositions with intestinal function-improving and hypolipemic activities, and their manufacture*. JP Patent 2003; 2003048901.
- Jefferson M. *Sustainable energy development: performance and prospects*. Renewables Energy 2006; 31: 571-582.
- Kim S., Dale B.E. *Global potential bioethanol production from wasted crops and crops residues*. Biomass and Bioenergy 2004; 26: 361-375.
- López F., Alfaro A., Caparrós S., García M.M., Pérez A., Garrote G. *Aprovechamiento energético integrado por fraccionamiento de biomasa lignocelulósica forestal y agroindustrial. Caracterización de hemicelulosas, celulosas y otros productos del fraccionamiento*. Boletín del CIDEU - Universidad de Huelva 2008; 5: 7-19.
- Mai C., Kües U., Militz H. *Biotechnology in the wood industry*. Applied Microbiology and Biotechnology 2004; 63: 477-494.
- Melero J.A., Iglesias J., García A. *Utilización de biomasa como materia primera de refinerías convencionales de petróleo: el caso de los bio-aceites*. Industria Química 2014; 12: 32-44.
- Michailof C., Sfetsas T., Stefanidis S., Kalogiannis K., Theodoris G., Lappas A. *Quantitative and qualitative analysis of hemicellulose, cellulose and ligning bio-oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry*. Journal of Chromatography A 2014; 1369: 147-160.
- Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., Ladisch M. *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology 2005; 92: 673-686.

- Nguyen Q., Tucker, M.P., Keller, F.A., Eddy, F.P. *Two stage dilute acid pretreatment of softwoods*. Applied Biochemistry and Biotechnology 2000; 84-86: 561-576.
- Özçimen D., Karaosmanoglu F. *Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake*. Renewables Energy 2004; 29: 779-787.
- Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T. *The path for biofuels and biomaterials*. Science 2006; 311: 484-489.
- Rivas B., Domínguez J.M., Domínguez H., Parajó J.C. *Bioconversion of posthydrolysed autohydrolysis liquors: an alternative for xylitol production from corncobs*. Enzyme Microbiology and Technology 2002; 31: 431-438.
- Rojas A., Otazo E., Bolarín A., Prieto F., Román A. *Residuos agrícolas: Caracterización y estrategias sustentables para su aprovechamiento*. Revista Iberoamericana de Ciencias 2014; ISSN 2334-2501.
- Semelsberger T.A., Borup R.L., Greene H.L. *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*. Journal of Power Sources 2007; 156: 497-511.
- Sun R., Hughes S. *Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp*. Carbohydrate Polymers 1998; 36: 293-299.
- Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. *An overview of the chemical composition of biomass*. Fuel 2010; 89: 913-933.
- Vázquez M.J., Alonso J.L., Domínguez H., Parajó J.C. *Xylooligosaccharide: manufacture and applications*. Trends in Food Science and Technology 2001; 11: 387-393.
- Vila C., Santos V., Parajó J.C. *Recovery of lignin and furfural from acetic acid-water-HCl pulping liquors*. Bioresource Technology 2003; 90: 339-344.
- Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel 2007; 86: 1781-1788.

- Yang D., Zhong L., Yuan T., Peng X., Sun R. *Studies on the structural characterization of lignin, hemicelluloses and cellulose fractionated by ionic liquid followed by alkaline extraction from bamboo*. *Industrial Crops and Products* 2013; 43: 141-149.
- Zhao M., Han Z., Sheng C., Wu H. *Characterization of residual carbon in fly ashes from power plants firing biomass*. *Energy and Fuels* 2013; 27(2): 898-907.

Anexo I

En este anexo se muestran los datos brutos obtenidos en cada una de las etapas descritas en los capítulos anteriores. En primer lugar, se presentarán todos los datos referentes a las muestras de Clara de Pino de La Orotava y Las Raíces recogidas en 2014; en segundo lugar, se hará lo mismo con las muestras de Clara de Pino de Las Raíces y Monteverde recogidas en 2016.

- Muestras de 2014:

Los datos obtenidos para la determinación del contenido en cenizas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos para la determinación del contenido en cenizas. CPO y CPR 2014

ID_TEST	ID_MUESTRA	c (g)	c' (g)	c'' (g)	Ceniza (g)
1	CPO	20,1948	21,1987	20,2305	0,0357
2	CPO	20,5944	21,6013	20,6273	0,0329
3	CPO	35,3665	36,3735	35,3993	0,0328
1	CPR	20,1999	21,0082	20,2289	0,0290
2	CPR	20,5961	21,6044	20,6322	0,0361
3	CPR	20,6550	21,6575	20,6772	0,0222

Los datos para la determinación del contenido en extraíbles se muestran en las Tablas 2 y 3, usando como disolvente Acetona y Agua y Etanol/Tolueno, respectivamente.

Tabla 2. Datos para la determinación del contenido en extraíbles. Acetona y Agua. CPO y CPR 2014

ID_TEST	ID_MUESTRA	Sólido (g)	Sólido S/E (g)	Extraíbles (g)
1	CPO	15,02	11,04	3,98
2	CPO	15,01	10,95	4,06
3	CPO	15,01	10,99	4,02
4	CPO	15,02	11,19	3,83
5	CPO	15,00	10,96	4,04
6	CPO	15,00	11,07	3,93
7	CPR	15,04	11,08	3,96
8	CPR	15,04	11,00	4,04
9	CPR	15,00	11,04	3,96
10	CPR	15,00	11,03	3,97
11	CPR	15,01	11,00	4,01
12	CPR	15,00	11,03	3,97

Tabla 3. Datos para la determinación del contenido en extraíbles. Etanol/Tolueno. CPO y CPR 2014

ID_TEST	ID_MUESTRA	Sólido (g)	Sólido S/E (g)	Extraíbles (g)
1	CPO	15,02	13,06	1,96
2	CPO	15,01	13,01	2,00
3	CPO	15,02	13,07	1,95
4	CPO	15,01	13,08	1,93
5	CPO	15,01	12,98	2,03
6	CPO	15,00	13,06	1,94
7	CPR	15,03	12,49	2,54
8	CPR	15,04	12,60	2,44
9	CPR	15,05	12,59	2,46
10	CPR	15,02	12,62	2,40
11	CPR	15,04	12,53	2,51
12	CPR	15,06	12,54	2,52

Los datos resultantes de la separación de componentes siguiendo la Ruta 1 se muestran en las Tablas 4 y 5, para la obtención de hemicelulosa y celulosa, respectivamente.

Tabla 4. Datos para la obtención de hemicelulosa. Ruta 1. CPO y CPR 2014

ID_MUESTRA	Sólido S/E (g)	Residuo 2 (g)	Filtrados 1+2 (g)	H1 + H2 [PURA] (g)	L1 + L2 (g)
CPO A-A	31,50	19,69	11,81	0,60	11,21
CPO E-T	22,50	12,03	10,47	3,66	6,81
CPR A-A	9,00	7,13	1,87	1,83	0,04
CPR E-T	18,00	13,83	4,17	2,14	2,03

Tabla 5. Datos para la obtención de celulosa. Ruta 1. CPO y CPR 2014

ID_MUESTRA	Residuo 2 [REACTOR] (g)	C1 [REACTOR] (g)	L0 [REACTOR] (g)	C1 [TOTAL] (g)	L0 [TOTAL] (g)
CPO A-A	14,00	9,63	4,37	13,54	6,15
CPO E-T	10,00	5,24	6,79	6,30	8,17
CPR A-A	6,00	3,40	3,73	4,04	4,43
CPR E-T	12,00	7,47	6,36	8,61	7,33

Los datos resultantes de la obtención de holocelulosa siguiendo la Ruta 2 se muestran en las Tabla 6.

Tabla 6. Datos para la obtención de holocelulosa. Ruta 2. CPO y CPR 2014

ID_TEST	ID_MUESTRA	Sólido S/E [REACTOR] (g)	Holocelulosa (g)	Lignina (g)
1	CPO A-A	18,00	10,34	7,66
2	CPO A-A	18,00	10,02	7,98
1	CPO E-T	18,00	8,90	9,10
2	CPO E-T	18,00	9,13	8,87
1	CPR A-A	18,00	11,35	6,65
2	CPR A-A	18,00	11,33	6,67
1	CPR E-T	18,00	10,73	7,27
2	CPR E-T	18,00	11,17	6,83

Los resultados obtenidos para la separación de componentes de una muestra de Clara de Pino de La Orotava siguiendo una Ruta 2 con doble proporción de reactivos se presentan a continuación. En la Tabla 7 figuran los datos para la determinación del contenido en extraíbles usando como disolvente Etanol/Tolueno, y en la Tabla 8 los resultados para la obtención de holocelulosa.

Tabla 7. Datos para la determinación del contenido en extraíbles. Etanol/Tolueno. CPO 2014

ID_MUESTRA	Sólido (g)	Sólido S/E (g)	Extraíbles (g)
CPO E-T	20,00	17,82	2,18

Tabla 8. Datos para la obtención de holocelulosa. Ruta 2. CPO 2014

ID_MUESTRA	Sólido S/E [REACTOR] (g)	Holocelulosa (g)	Lignina (g)
CPO E-T	16,00	11,45	4,55

- Muestras de 2016:

Los datos obtenidos para la determinación del contenido en humedad se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos para la determinación del contenido en humedad. CPR-2 y M 2016

ID_MUESTRA	m _h (g)	m _s (g)	Agua (g)
CPR-2	243,24	210,95	32,29
M	376,08	331,49	44,59

Los datos resultantes para la determinación del contenido en cenizas se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos para la determinación del contenido en cenizas. CPR-M y M 2016

ID_TEST	ID_MUESTRA	c (g)	c' (g)	c'' (g)	Ceniza (g)
1	CPR-2	12,5932	13,5974	12,6047	0,0115
2	CPR-2	11,6672	12,6728	11,6794	0,0122
3	CPR-2	11,1953	12,1805	11,2154	0,0201
1	M	12,7243	13,7721	12,7863	0,0620
2	M	13,0777	14,0880	13,1326	0,0549
3	M	12,3415	13,3527	12,4014	0,0599

Los datos obtenidos para la determinación del contenido en extraíbles se muestran en la Tabla 11, usando como disolvente Acetona y Agua.

Tabla 11. Datos para la determinación del contenido en extraíbles. Acetona y Agua. CPR-2 y M 2016

ID_MUESTRA	Sólido (g)	Sólido S/E [ACETONA] (g)	Sólido S/E [AGUA] (g)	Extraíbles [TOTAL] (g)
CPR-2	207,74	192,14	183,93	23,81
M	218,29	205,05	202,5	15,79

Los datos resultantes para la obtención de holocelulosa siguiendo la Ruta 2 se muestran en las Tabla 12.

Tabla 12. Datos para la obtención de holocelulosa. Ruta 2. CPR-2 y M 2016

ID_TEST	ID_MUESTRA	Sólido S/E [REACTOR] (g)	Holocelulosa (g)	Lignina (g)
1	CPR-2	16,00	10,78	5,22
2	CPR-2	16,00	11,23	4,77
3	CPR-2	16,00	11,38	4,62
1	M	16,00	8,50	7,50
2	M	16,00	8,76	7,24
3	M	16,00	8,9	7,10

Anexo II

En este anexo se muestran los espectros de infrarrojo de los compuestos obtenidos en cada una de las etapas descritas en los capítulos anteriores. Al igual que en el Anexo I, se presentarán en primer lugar todos los datos referentes a las muestras de Clara de Pino recogidas en 2014, y en segundo lugar las muestras de Clara de Pino y Monteverde de 2016.

- Muestras de 2014:

En las Figuras 1 y 2 se muestran los espectros IR de la Clara de Pino de La Orotava (CPO) extraída con Acetona y Agua (A-A) y Etanol/Tolueno (E-T), respectivamente.

Figura 1. CPO A-A

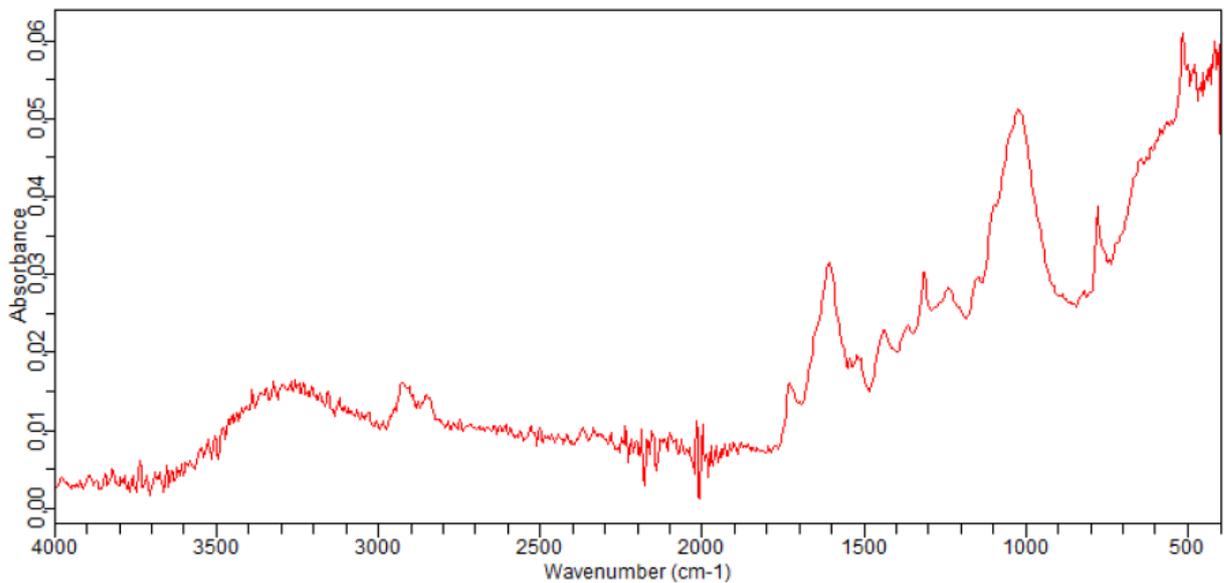
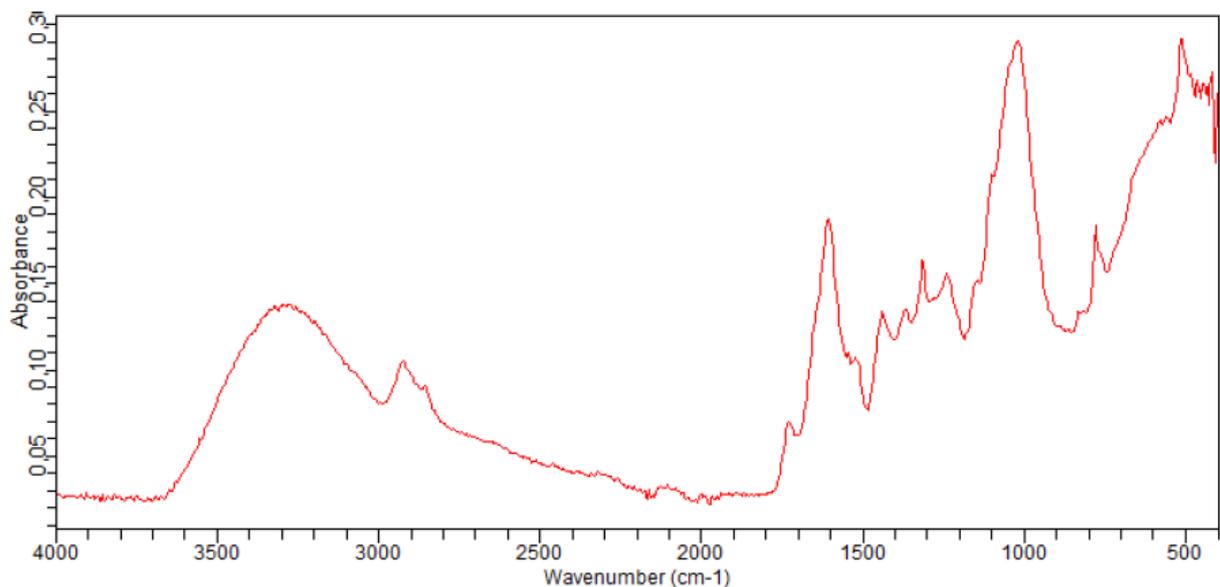


Figura 2. CPO E-T



En las Figuras 3 y 4 se muestran los espectros IR de la Clara de Pino de Las Raíces (CPR) extraída con Acetona y Agua (A-A) y Etanol/Tolueno (E-T), respectivamente.

Figura 3. CPR A-A

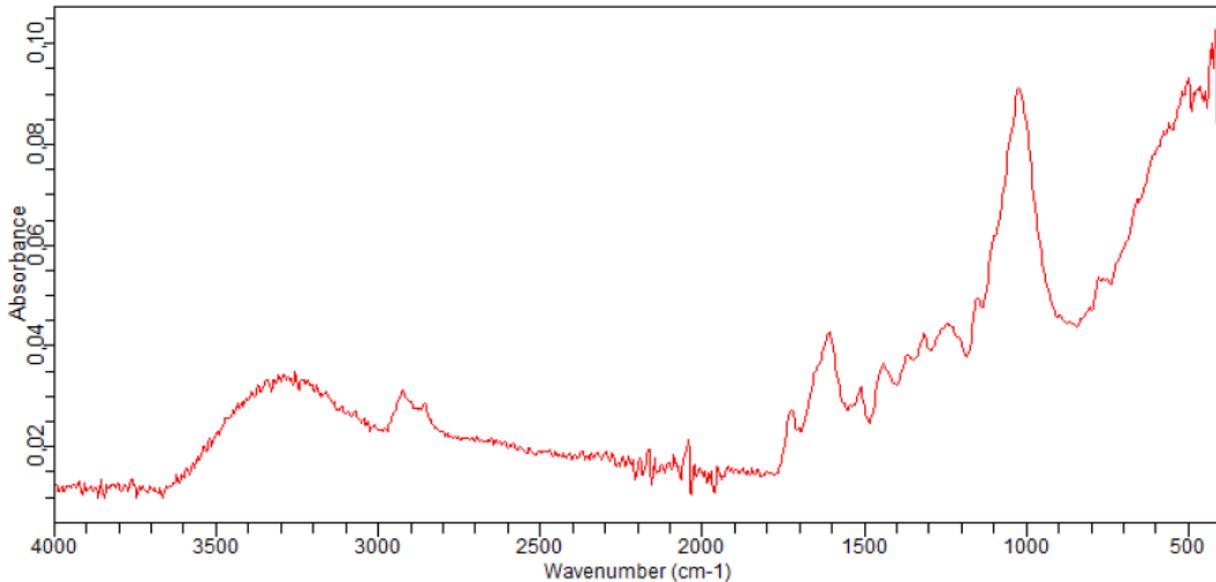
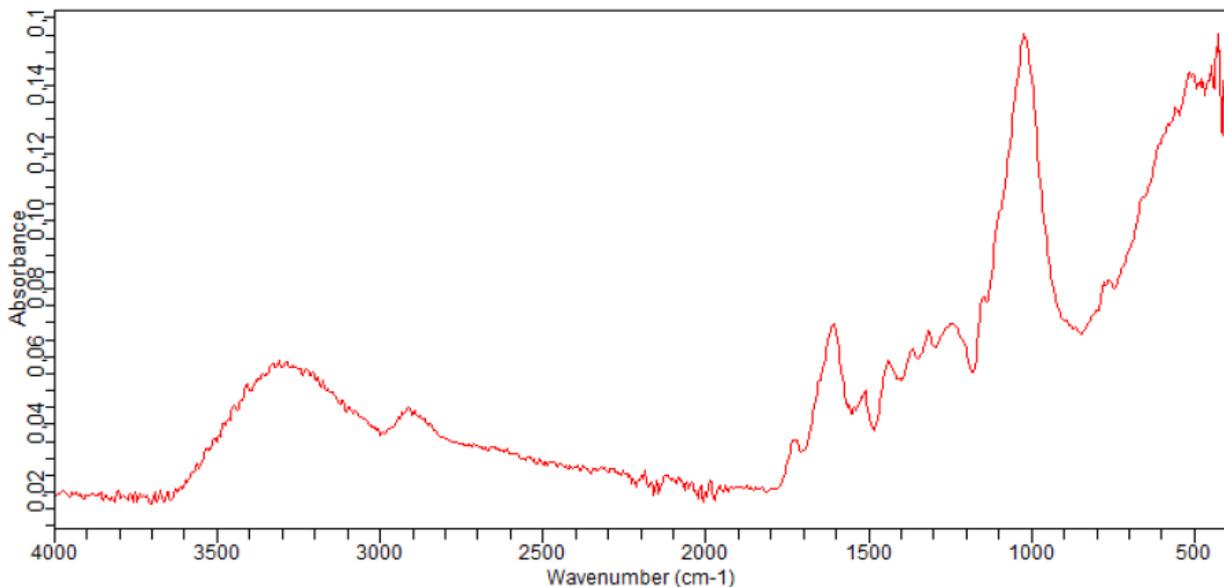
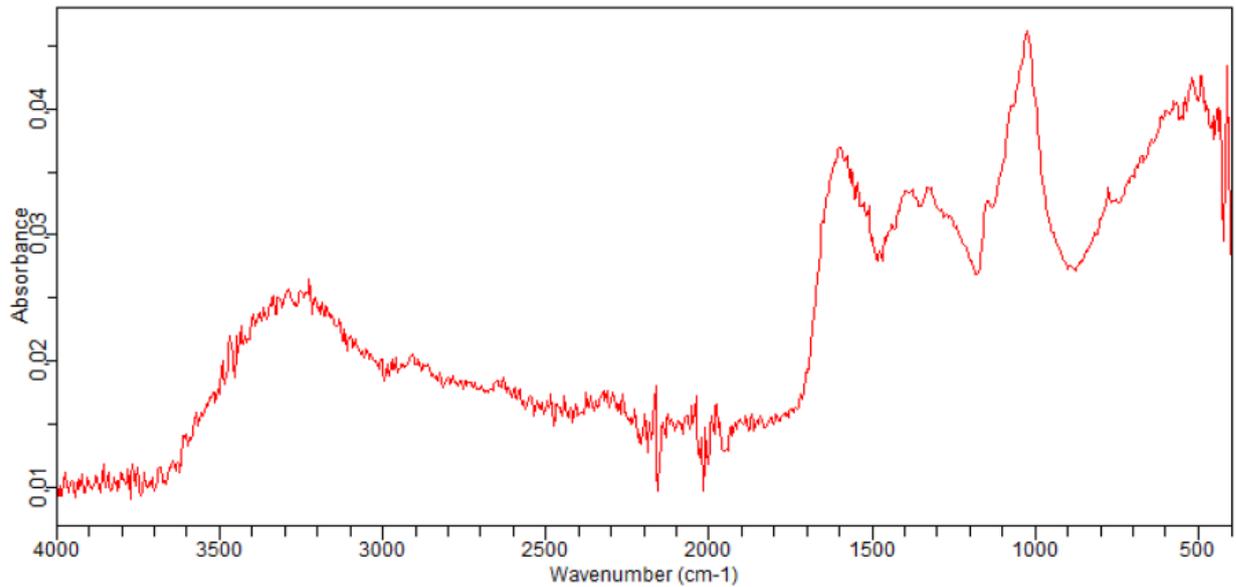
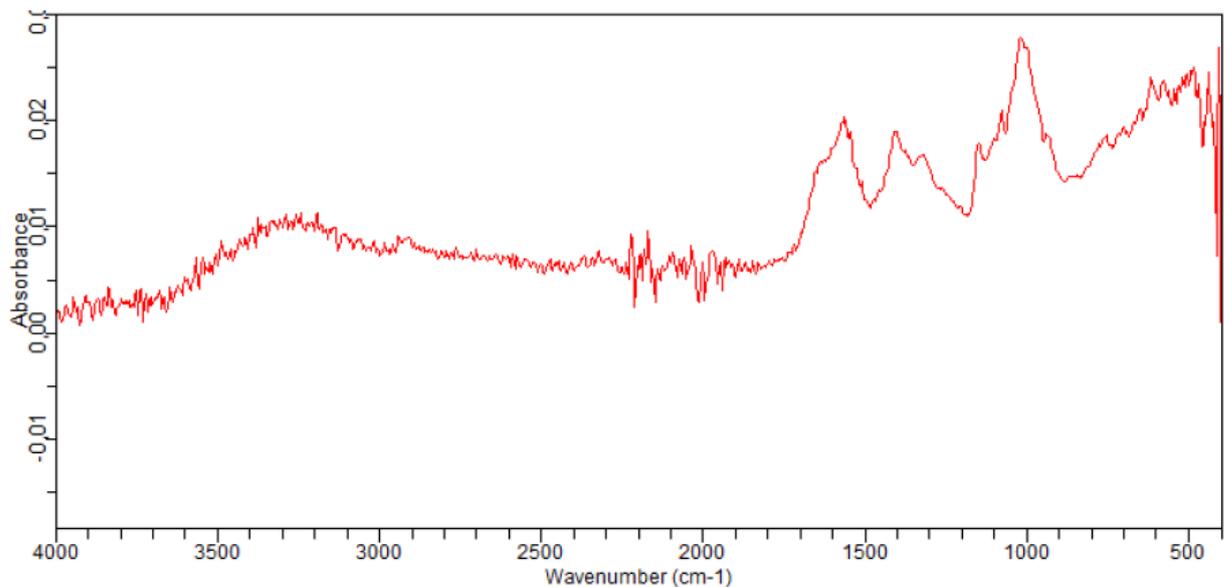


Figura 4. CPR E-T



En las Figuras 5 y 6 se muestran los espectros IR de la fracción rica en hemicelulosa obtenida siguiendo la Ruta 1, antes y después de purificar mediante una etapa adicional de deslignificación, respectivamente. Esta fracción se corresponde con la procedente de la primera extracción con KOH y para la muestra de Clara de Pino de La Orotava extraída con Etanol/Tolueno (CPO E-T).

Figura 5. Hemicelulosa impura KOH CPO E-T (Ruta 1)**Figura 6.** Hemicelulosa pura KOH CPO E-T (Ruta 1)

En las Figuras 7-10 se muestran los espectros IR de la fracción rica en celulosa y lignina obtenida siguiendo la Ruta 1, para cada una de las muestras sin extraíbles siguiendo este orden: Clara de Pino de La Orotava extraída con Acetona y Agua (CPO A-A), Clara de Pino de La Orotava extraída con Etanol/Tolueno (CPO E-T), Clara de Pino de Las Raíces extraída con Acetona y Agua (CPR A-A) y Clara de Pino de Las Raíces extraída con Etanol/Tolueno (CPR E-T).

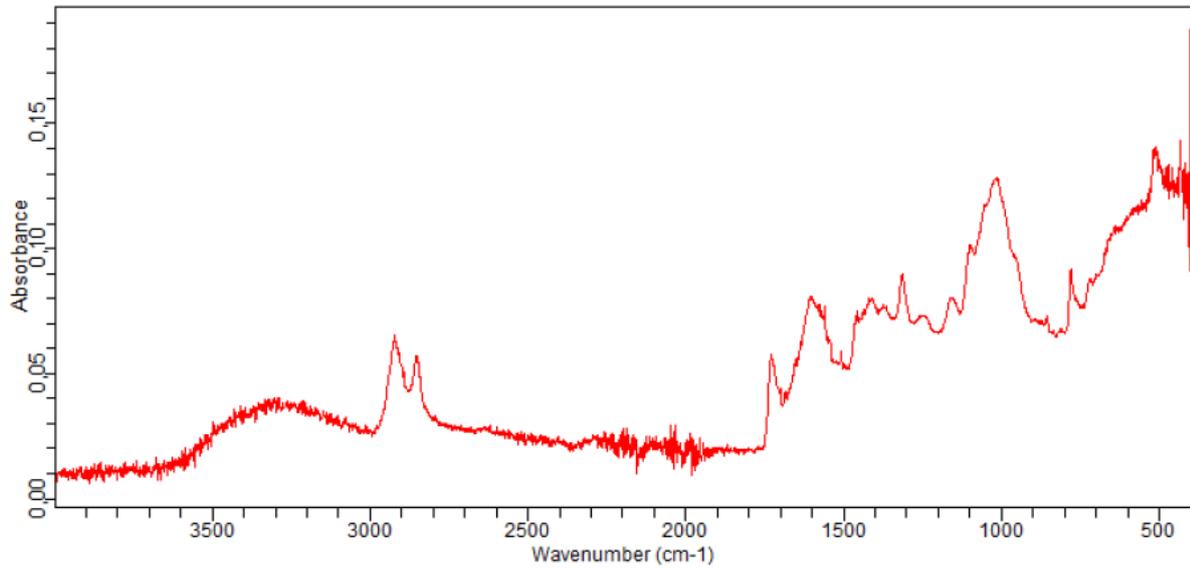
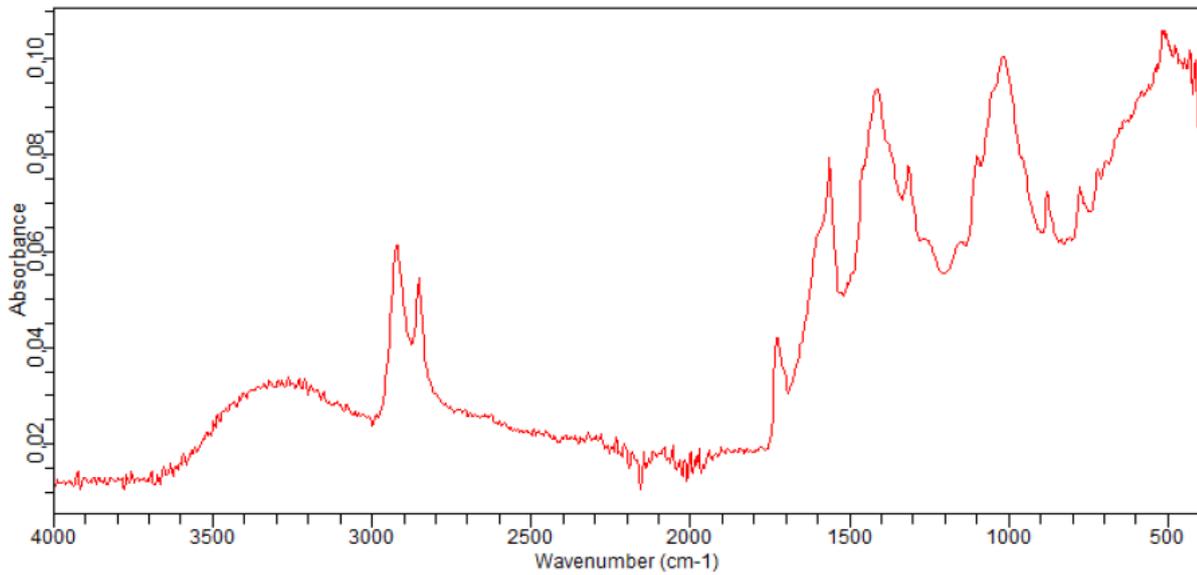
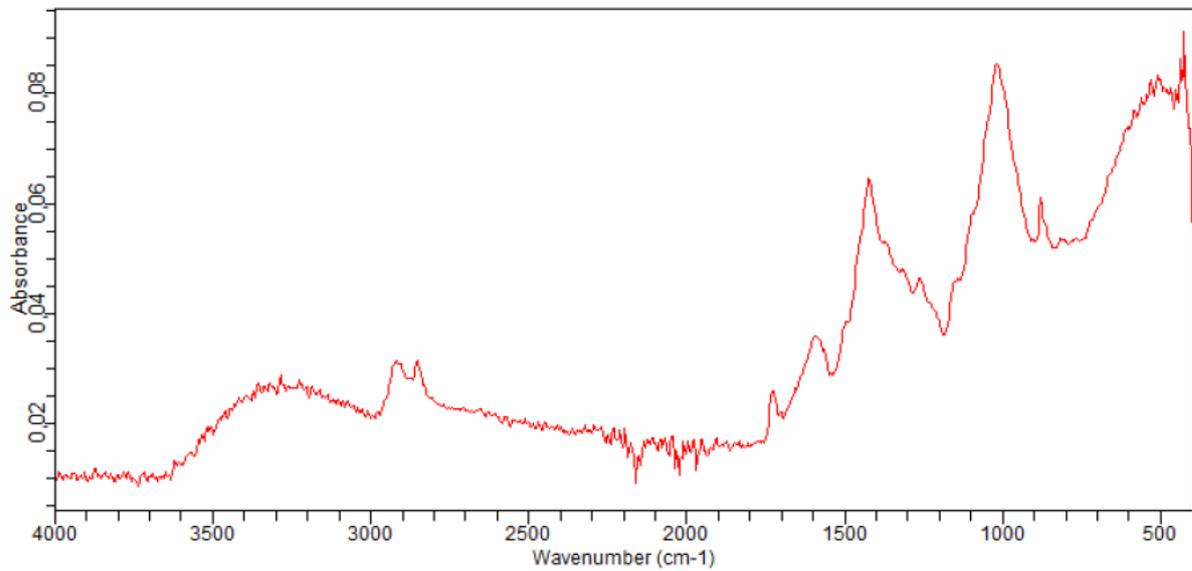
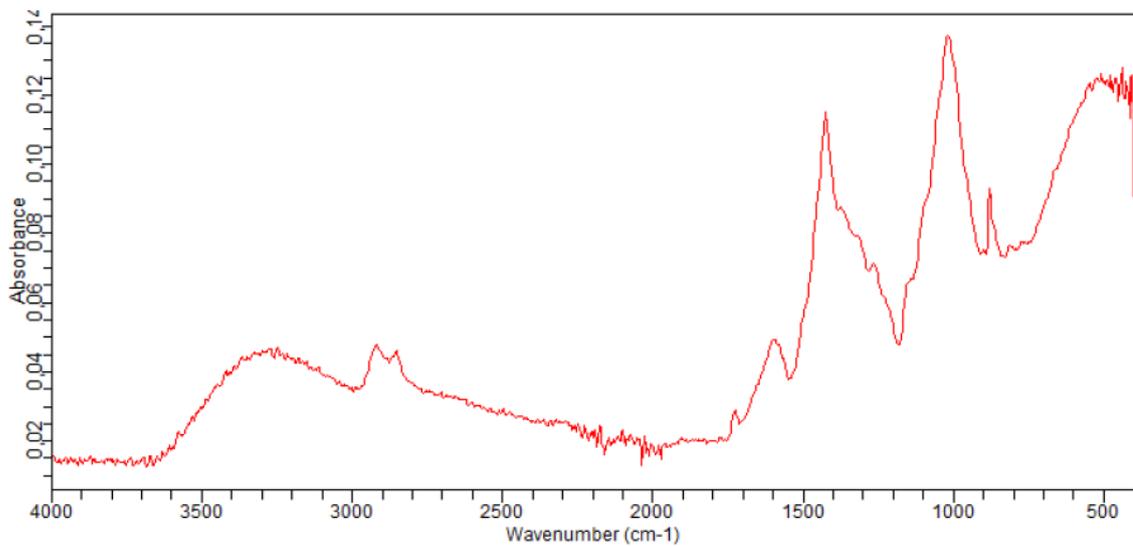
Figura 7. Celulosa + Lignina CPO A-A (Ruta 1)**Figura 8.** Celulosa + Lignina CPO E-T (Ruta 1)

Figura 9. Celulosa + Lignina CPR A-A (Ruta 1)**Figura 10.** Celulosa + Lignina CPR E-T (Ruta 1)

En las Figuras 11-14 se muestran los espectros IR de la fracción rica en celulosa obtenida siguiendo la Ruta 1, tras aplicar una etapa de deslignificación a cada una de las fracciones mostradas en las Figuras 7-10.

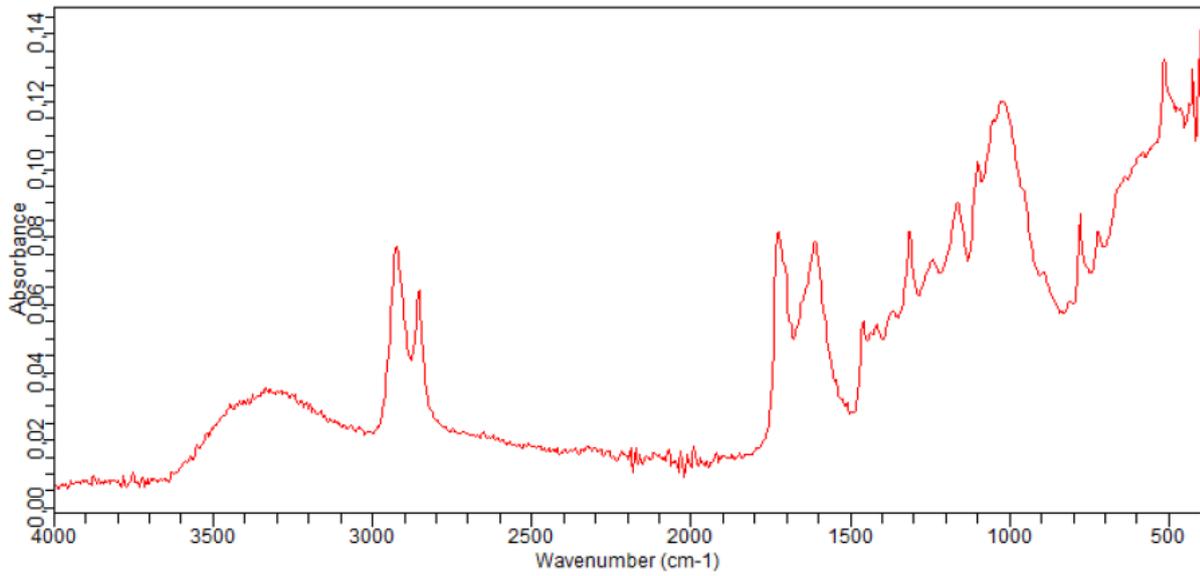
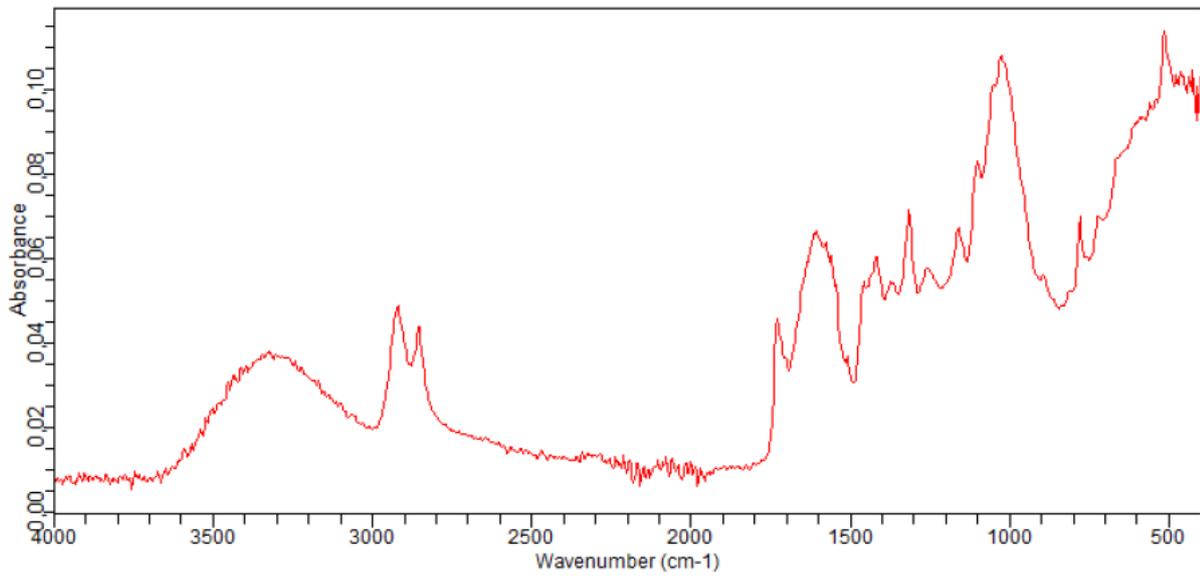
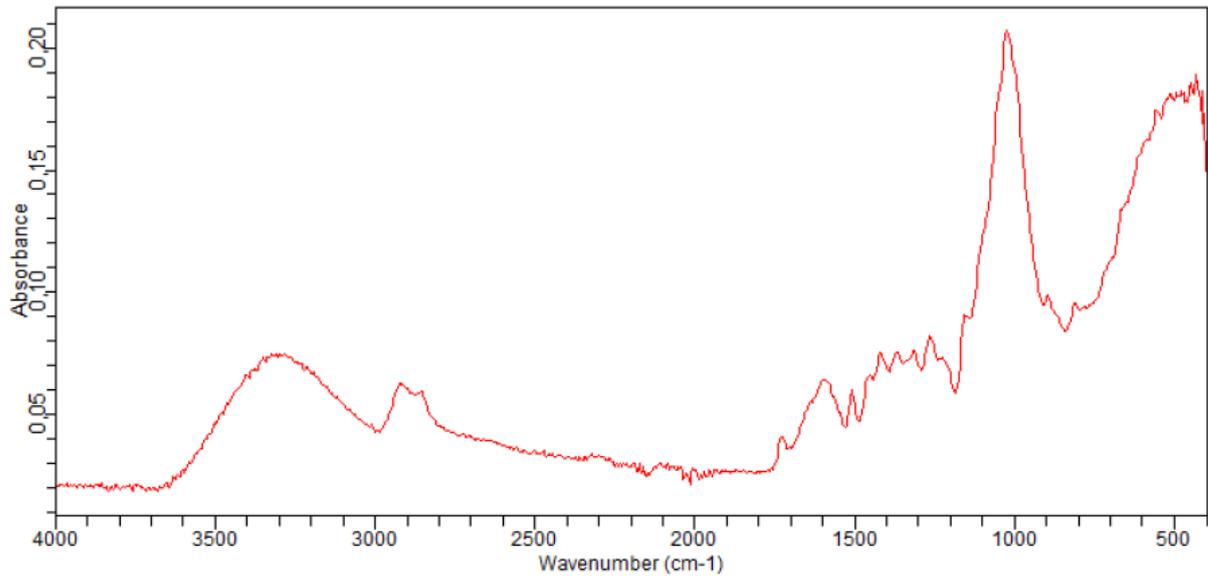
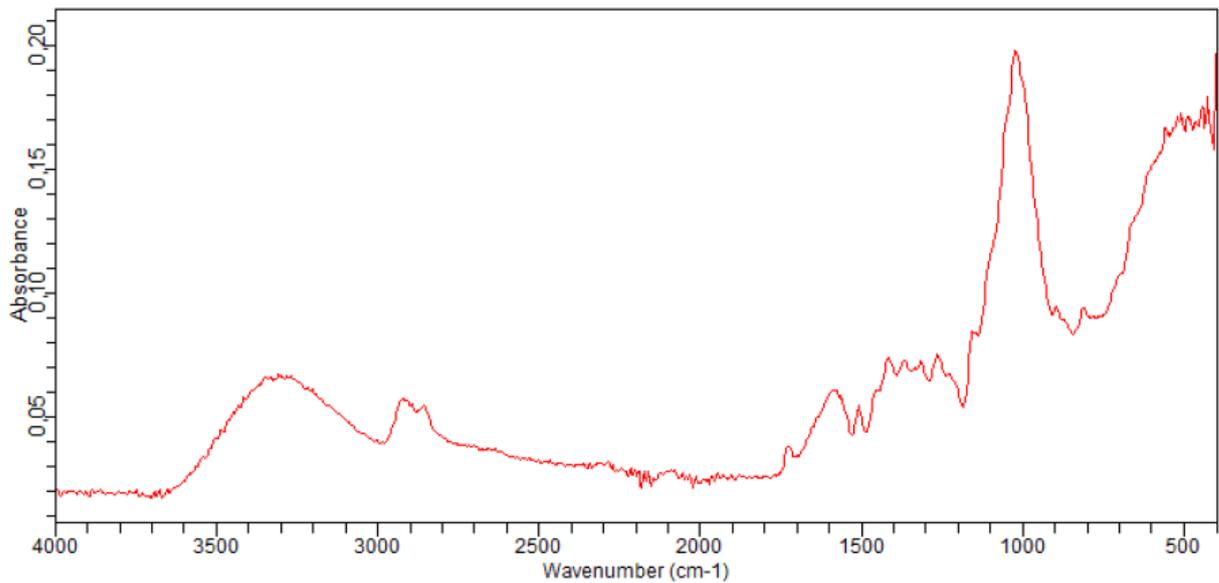
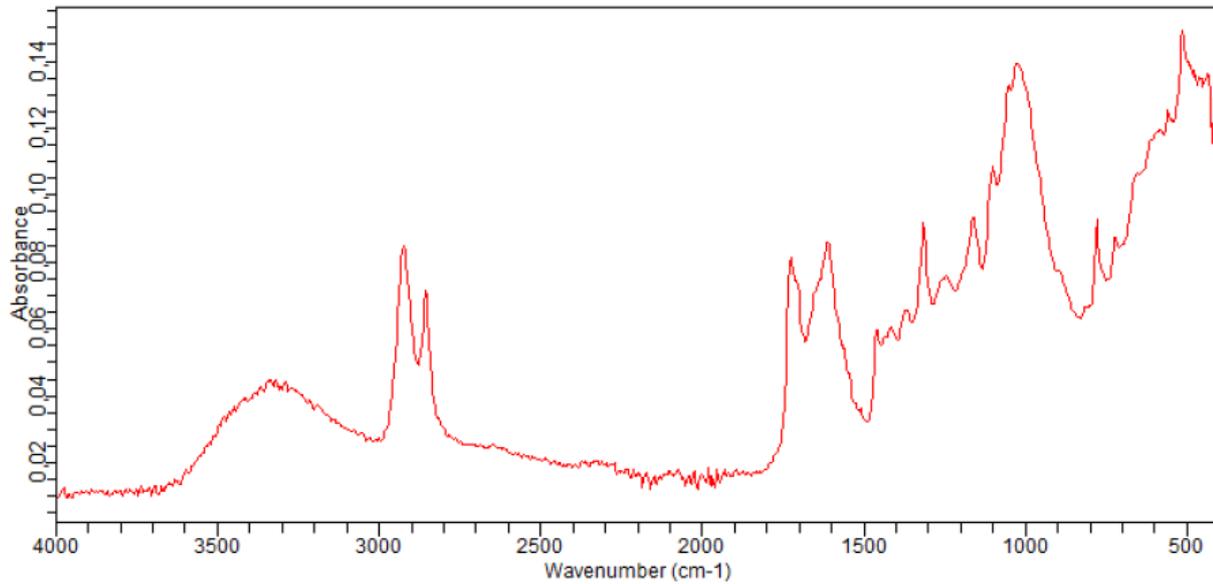
Figura 11. Celulosa CPO A-A (Ruta 1)**Figura 12.** Celulosa CPO E-T (Ruta 1)

Figura 13. Celulosa CPR A-A (Ruta 1)**Figura 14.** Celulosa CPR E-T (Ruta 1)

En la Figura 15 se muestra el espectro IR de la fracción rica en celulosa correspondiente a la muestra de Clara de Pino de La Orotava extraída con Etanol/Tolueno (CPO E-T), tras aplicar la etapa adicional de deslignificación para su purificación.

Figura 15. Celulosa pura CPO E-T (Ruta 1)

En las Figuras 16-23 se muestran los espectros IR de la fracción rica en holocelulosa obtenida siguiendo la Ruta 2, para cada una de las muestras sin extraíbles siguiendo el mismo orden anterior. En este caso se obtienen dos espectros para cada muestra, correspondientes a los dos test realizados.

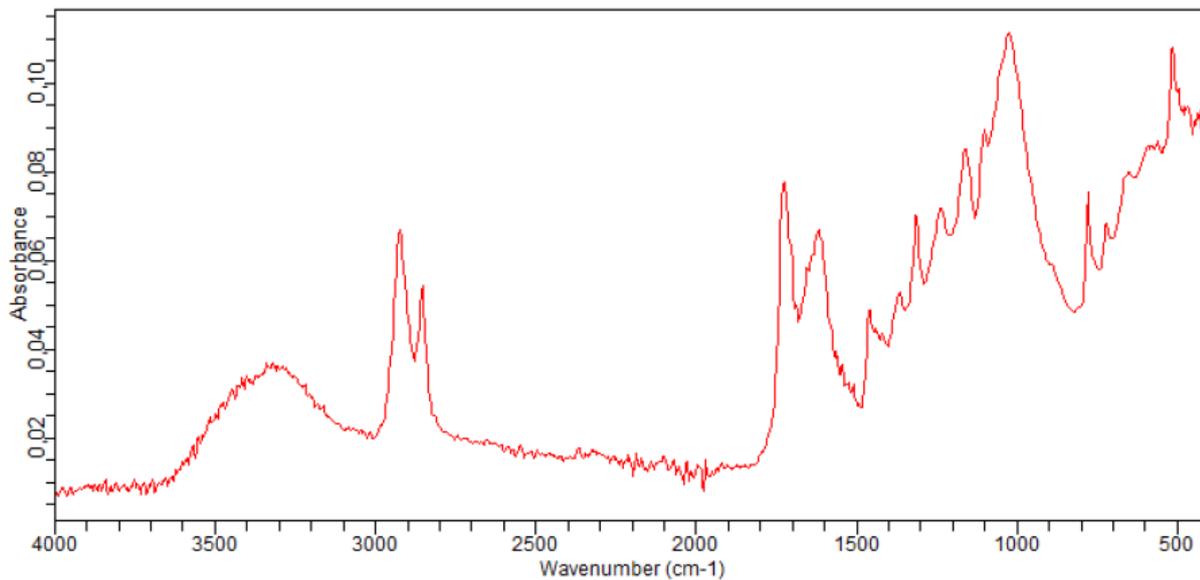
Figura 16. Holocelulosa CPO A-A Test 1(Ruta 2)

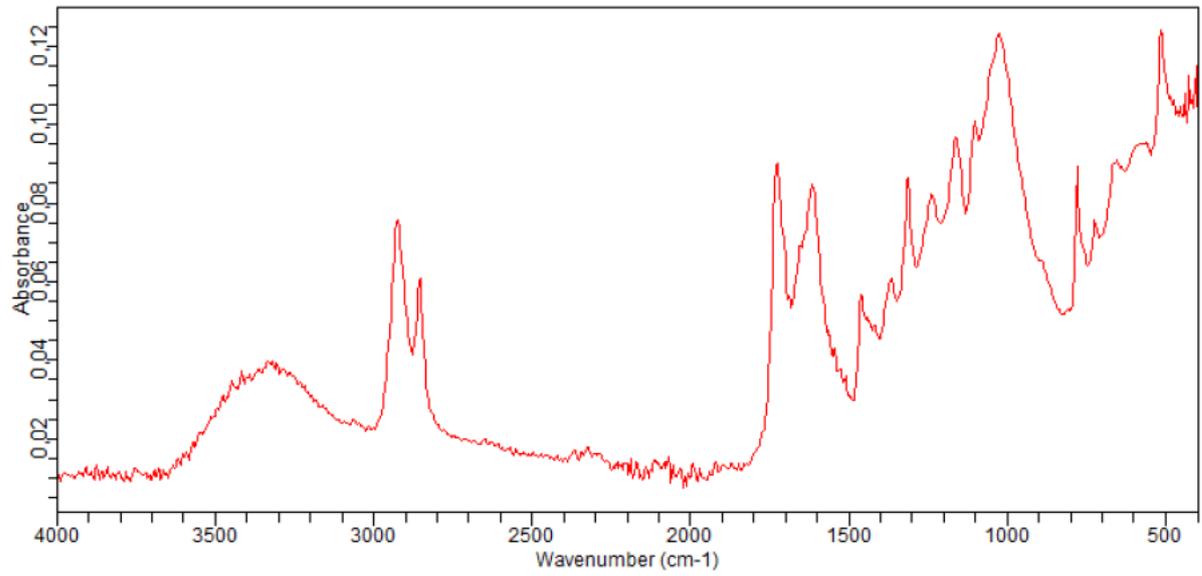
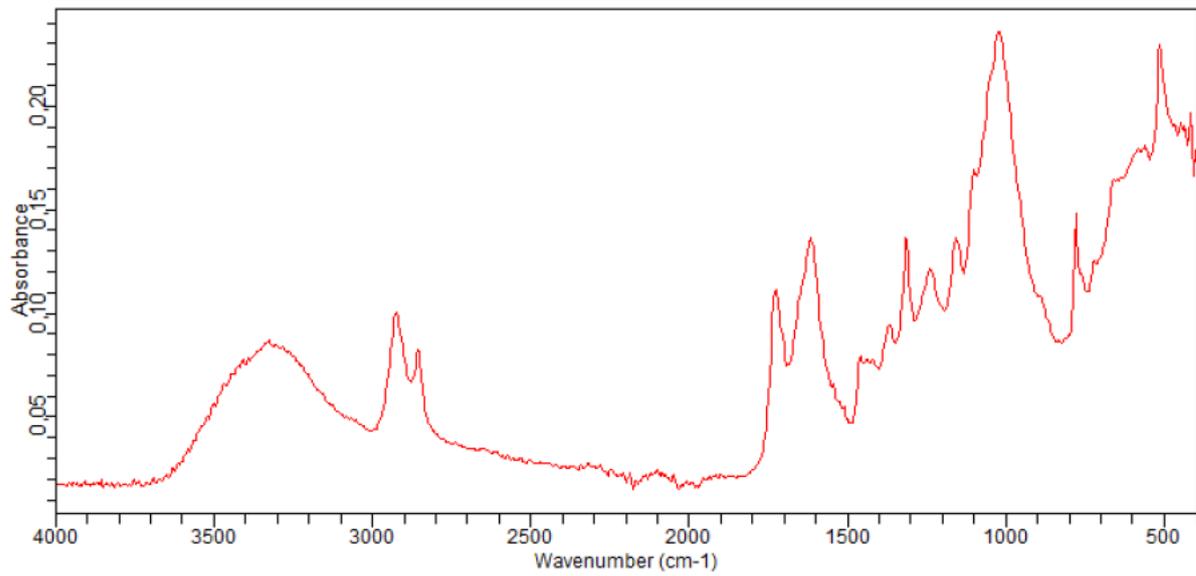
Figura 17. Holocelulosa CPO A-A Test 2 (Ruta 2)**Figura 18.** Holocelulosa CPO E-T Test 1 (Ruta 2)

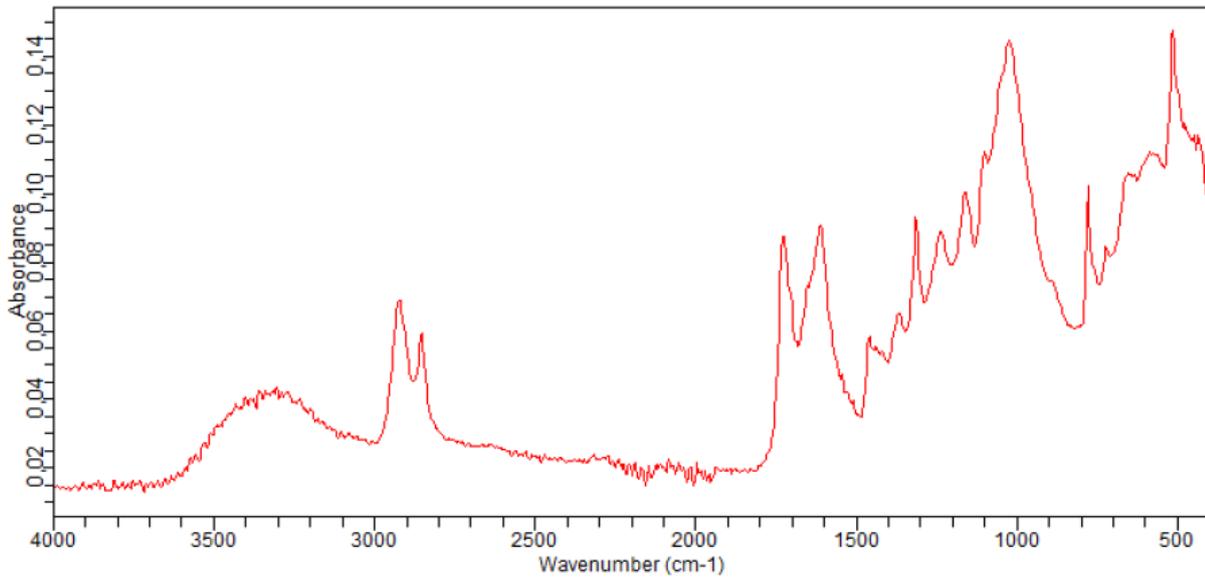
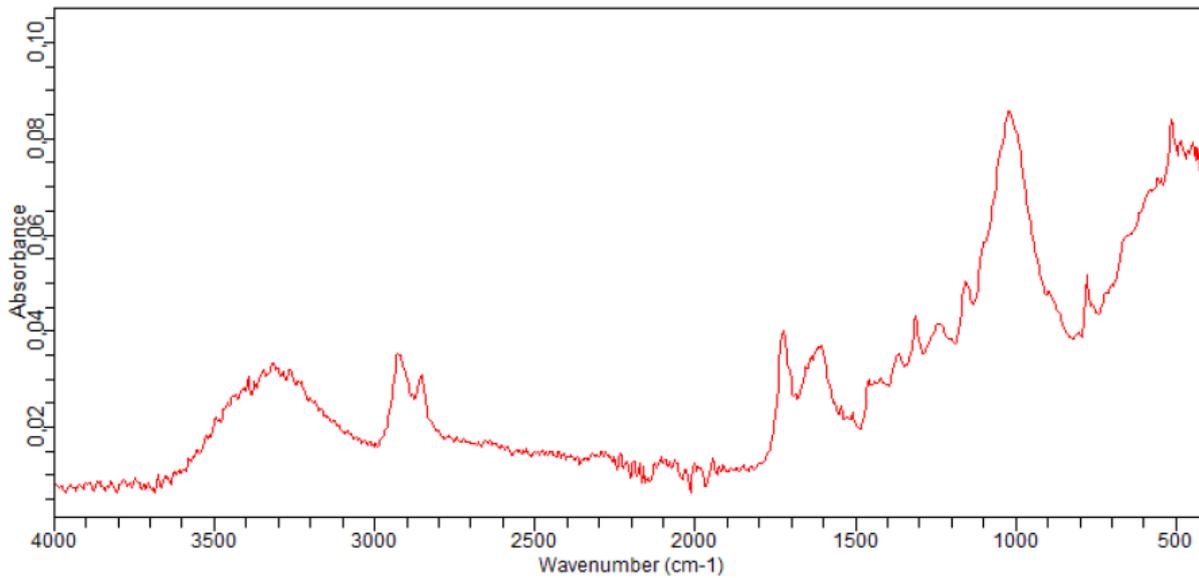
Figura 19. Holocelulosa CPO E-T Test 2 (Ruta 2)**Figura 20.** Holocelulosa CPR A-A Test 1 (Ruta 2)

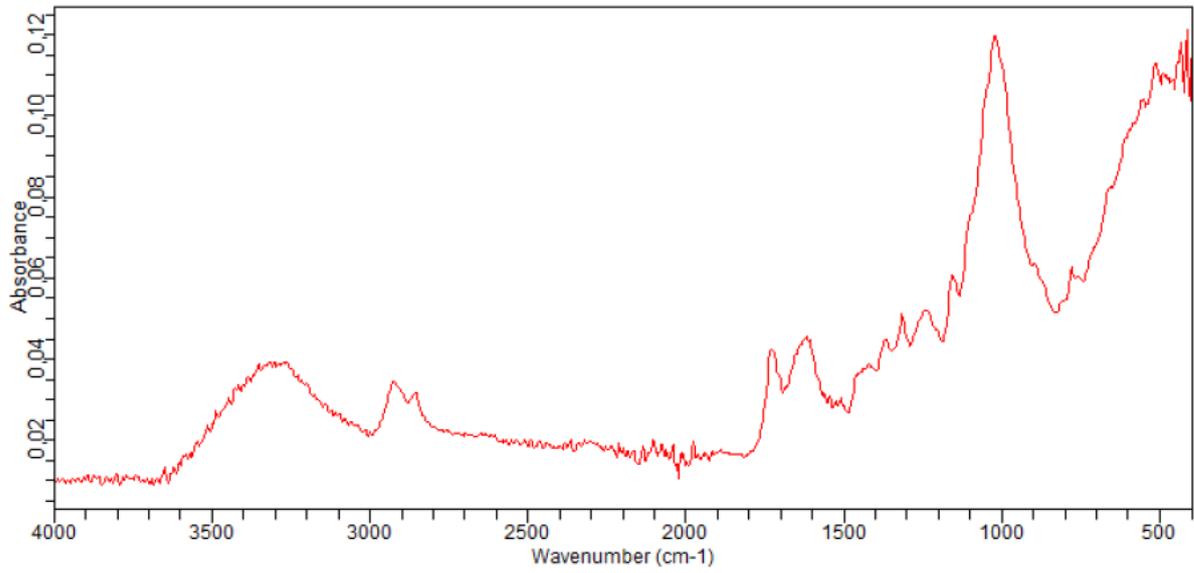
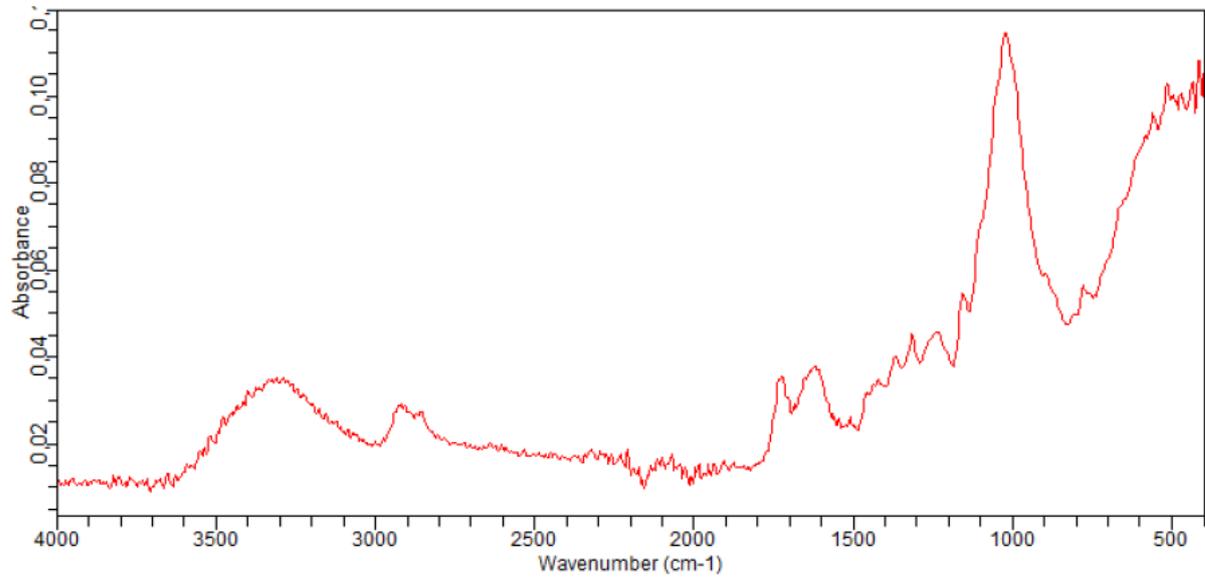
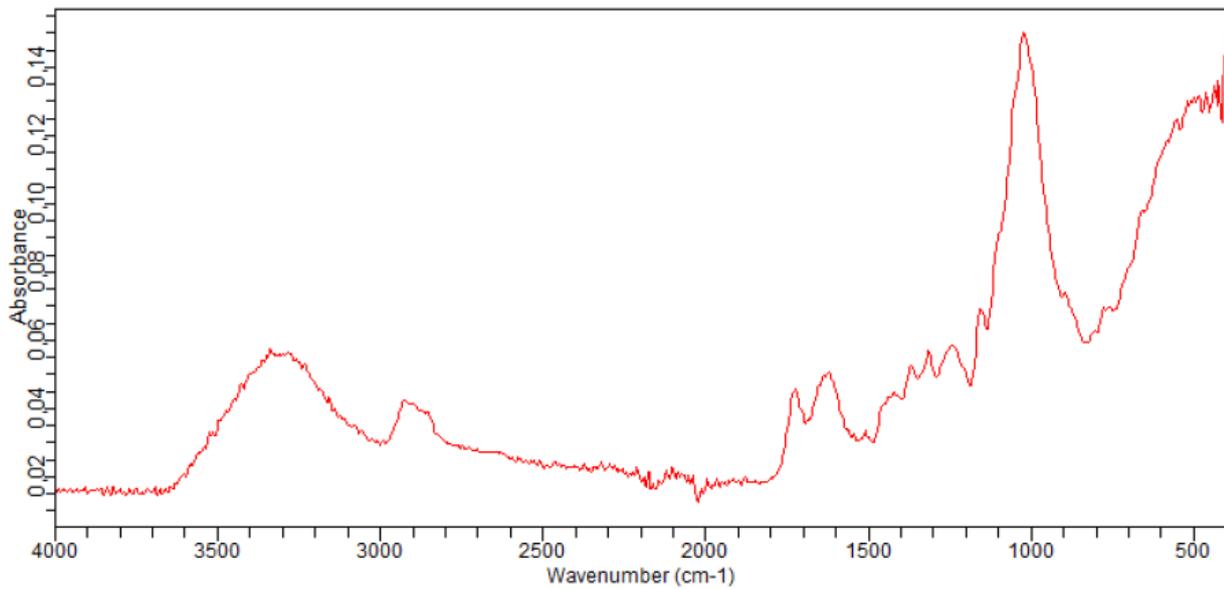
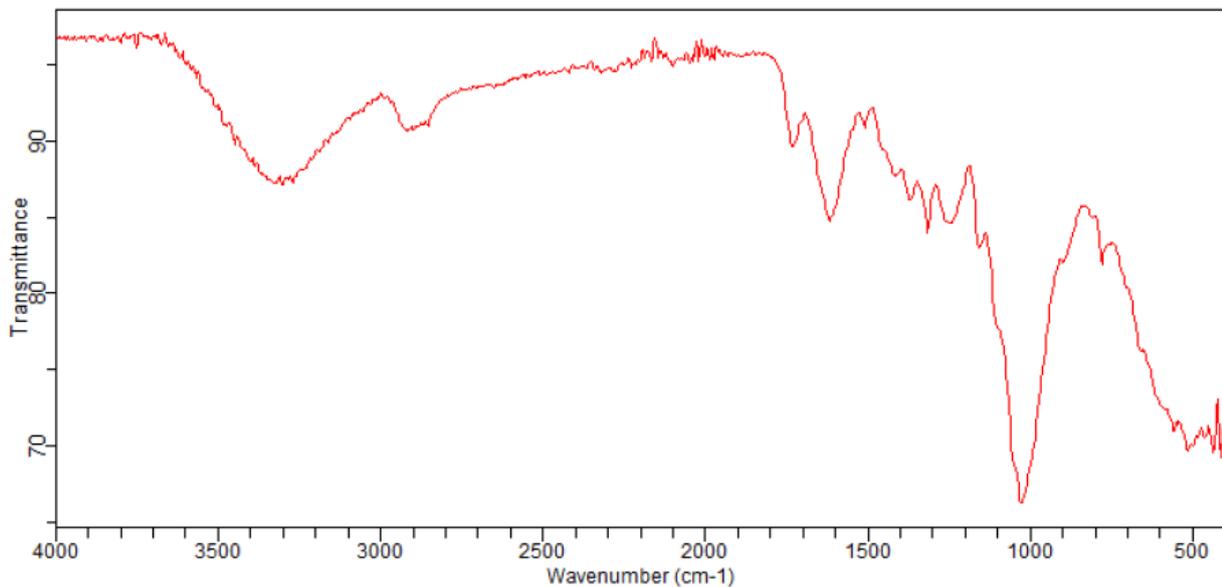
Figura 21. Holocelulosa CPR A-A Test 2 (Ruta 2)**Figura 22.** Holocelulosa CPR E-T Test 1 (Ruta 2)

Figura 23. Holocelulosa CPR E-T Test 2 (Ruta 2)

En la Figura 24 se muestra el espectro IR de la fracción rica en holocelulosa obtenida siguiendo la Ruta 2, para la muestra de Clara de Pino de La Orotava extraída con Etanol/Tolueno (CPO E-T), empleando doble proporción de reactivos en la etapa de deslignificación.

Figura 24. Holocelulosa doble deslignificación CPO E-T (Ruta 2)

- Muestras de 2016:

En las Figuras 25 y 26 se muestran los espectros IR de las muestras deshidratadas y con extraíbles de Clara de Pino de Las Raíces (CPR-2) y Monteverde (M), respectivamente.

Figura 25. CPR-2

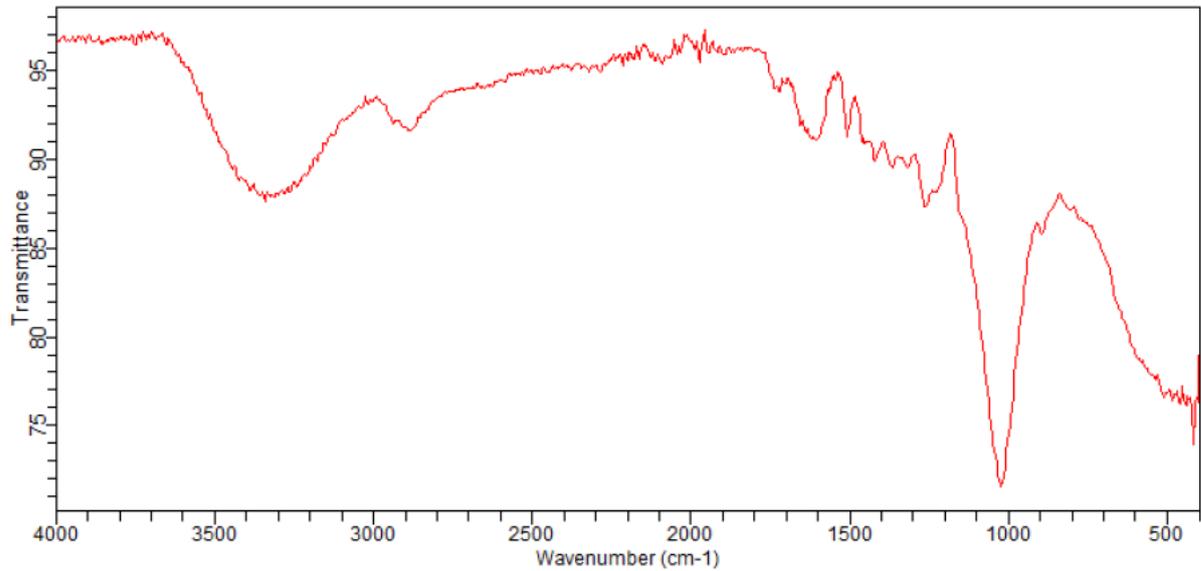
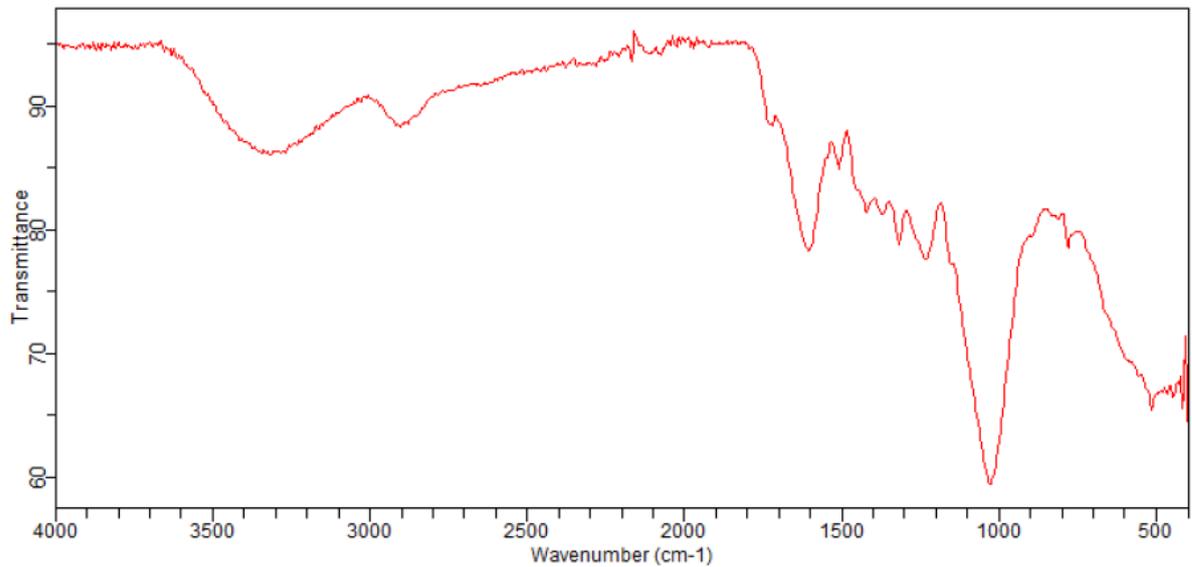


Figura 26. M



En las Figuras 27 y 28 se muestran los espectros IR de las muestras de Clara de Pino de Las Raíces (CPR-2) y Monteverde (M) extraídas con Acetona y Agua (A-A), respectivamente.

Figura 27. CPR-2 A-A

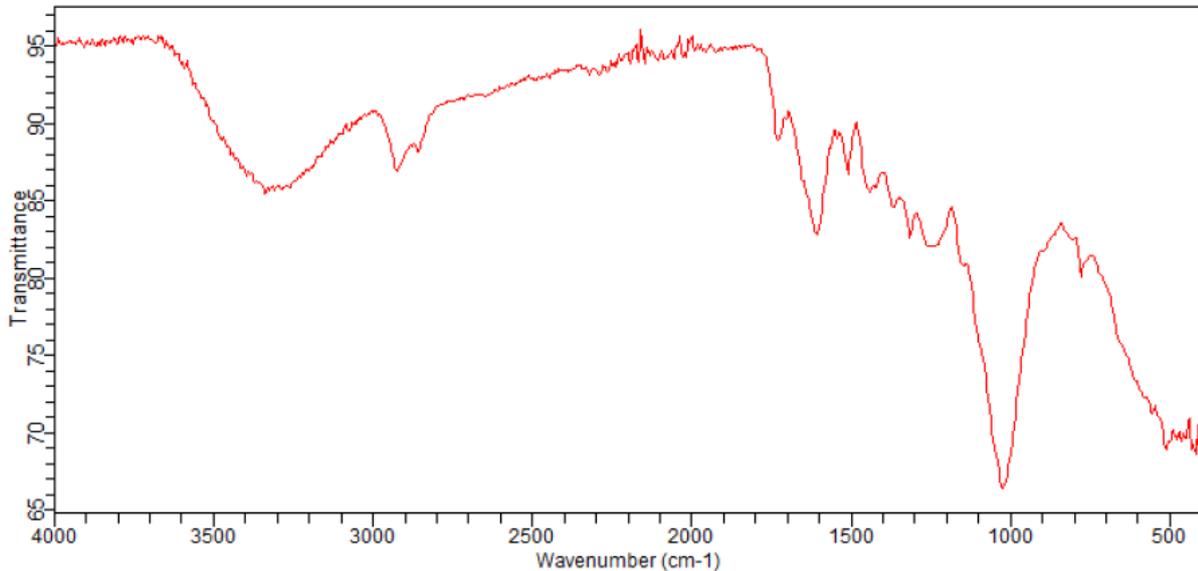
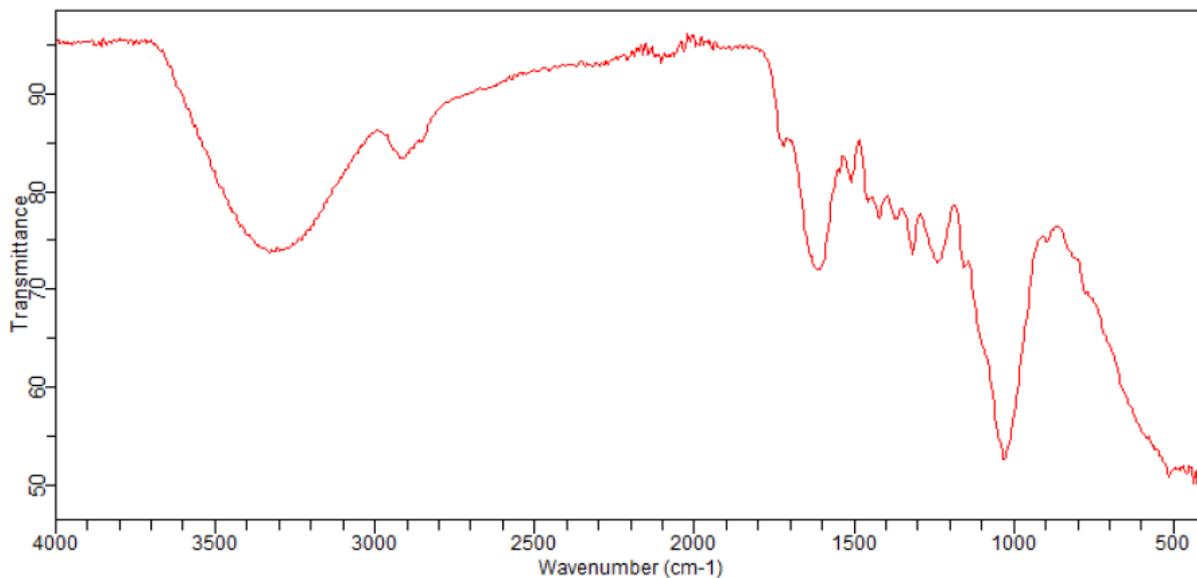


Figura 28. M A-A



En las Figuras 29-34 se muestran los espectros IR de la fracción rica en holocelulosa obtenida siguiendo la Ruta 2, para cada una de las muestras sin extraíbles siguiendo el mismo orden anterior. En este caso se obtienen tres espectros para cada muestra, correspondientes a los tres test realizados.

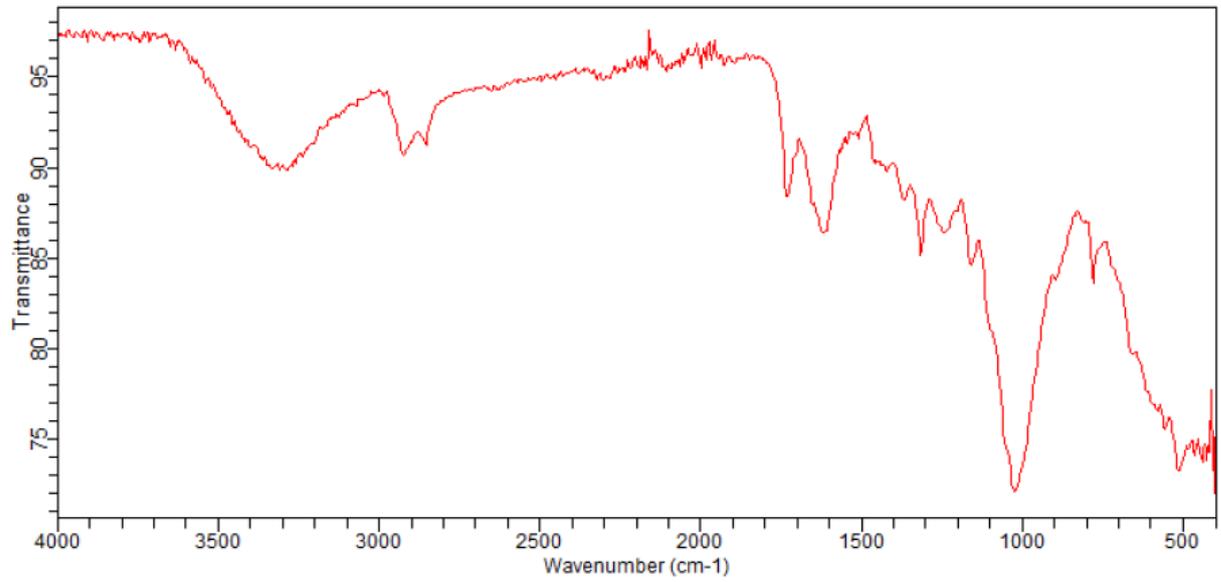
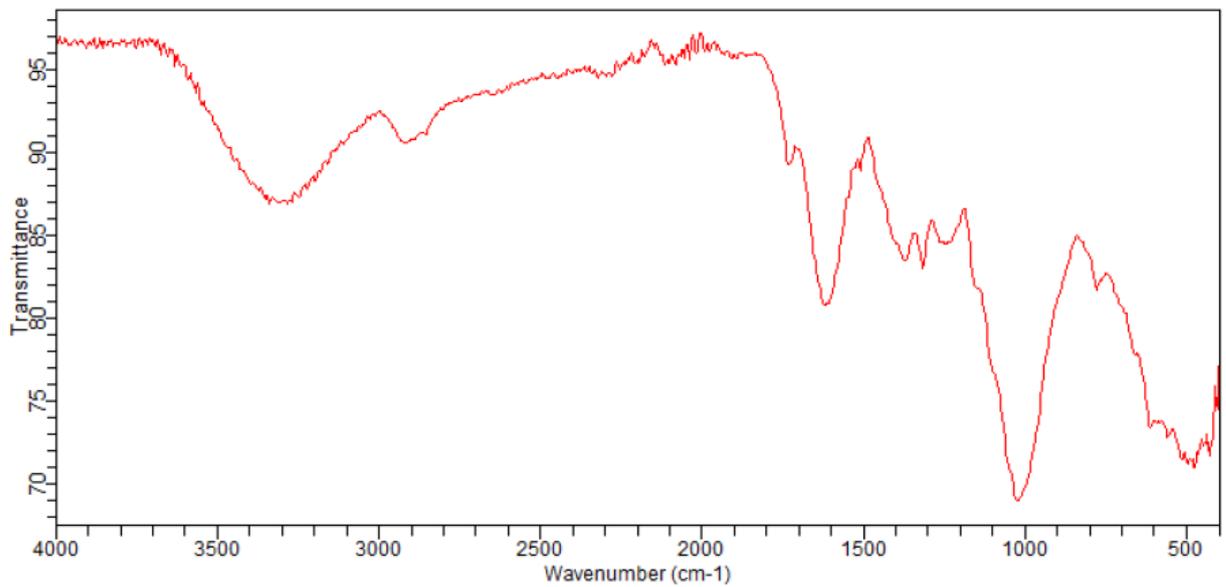
Figura 29. Holocelulosa CPR-2 A-A Test 1 (Ruta 2)**Figura 30.** Holocelulosa CPR-2 A-A Test 2 (Ruta 2)

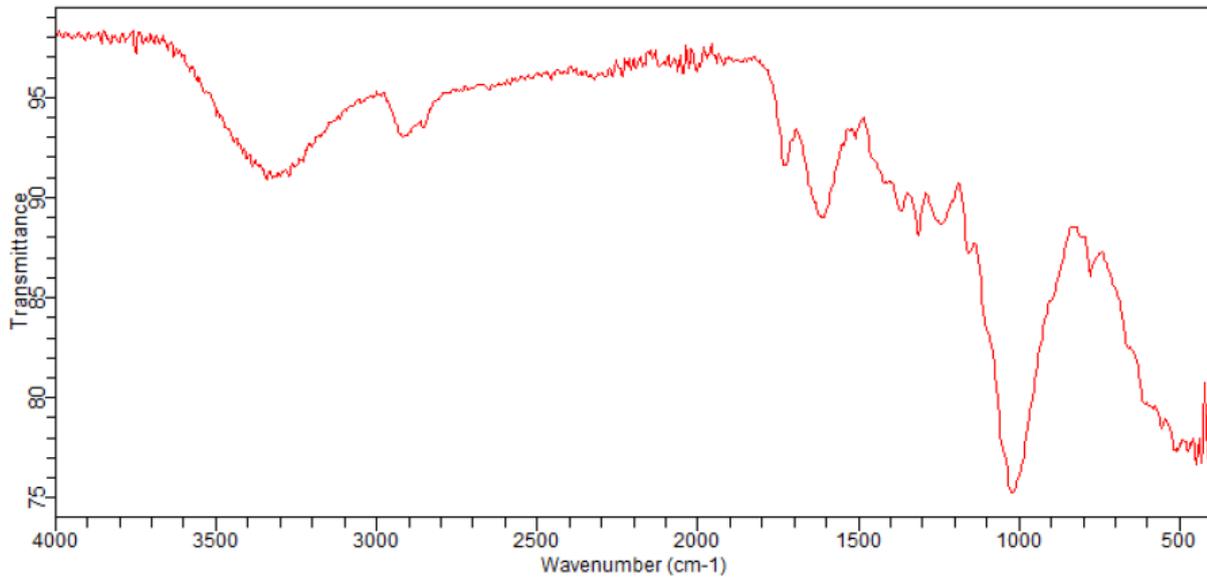
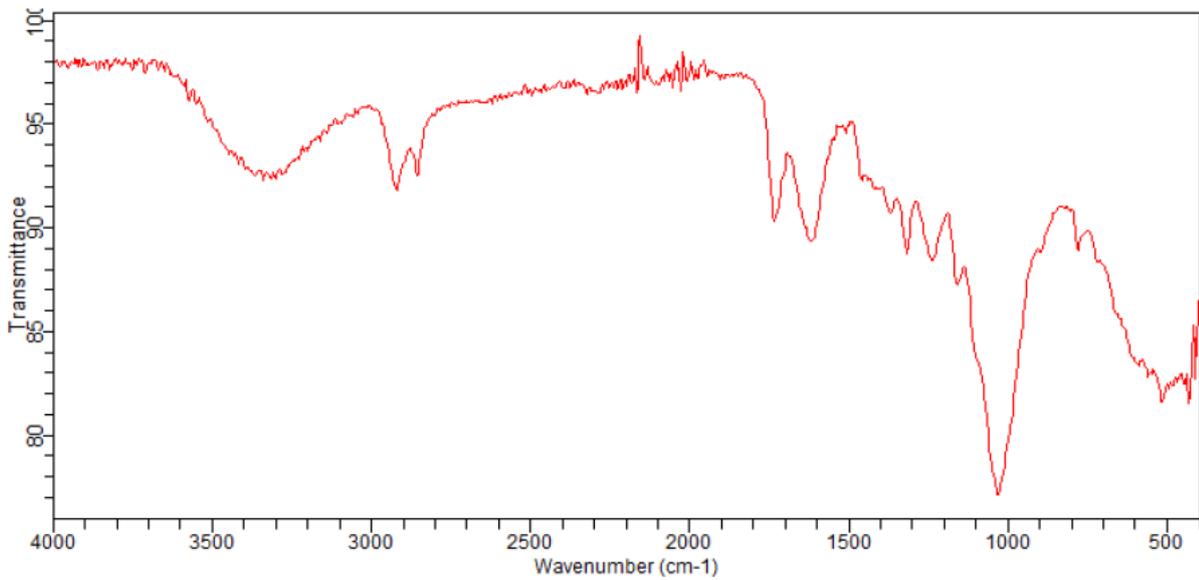
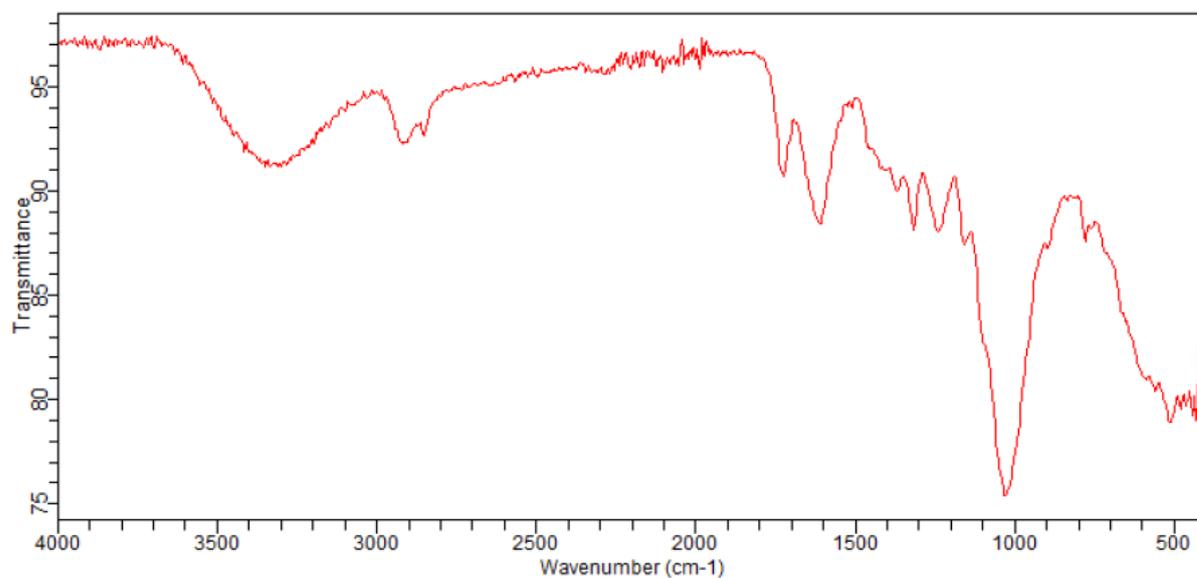
Figura 31. Holocelulosa CPR-2 A-A Test 3 (Ruta 2)**Figura 32.** Holocelulosa M A-A Test 1 (Ruta 2)

Figura 33. Holocelulosa M A-A Test 2 (Ruta 2)**Figura 34.** Holocelulosa M A-A Test 3 (Ruta 2)