



universidad  
de león



**FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AMBIENTALES**

**EFEECTO DEL TIPO DE ABONADO SOBRE LA  
CAPACIDAD DE TORREFACCIÓN DE MUESTRAS  
BIOMÁSICAS LIGNOCELULÓSICAS**

**EFFECT OF THE TYPE OF SUBSCRIBER ON THE  
TORREFACTION CAPACITY OF LIGNOCELLULOSIC  
BIOMASS SAMPLES**

**Autor:** Sara Vallejo Sardón

**Tutor:** Luis Fernando Calvo Prieto

**Cotutor:** Sergio Paniagua Bermejo

**GRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Febrero, 2023**



## Índice

1. Introducción.....	1
1.1. Transición a la gestión de los residuos y a la energía termoquímica de biomasa .....	1
1.2. Situación actual de la energía biomásica en España .....	2
1.3. Procesos termoquímicos para el aprovechamiento energético de la biomasa .....	4
1.4. Torrefacción .....	6
2. Objetivos .....	7
3. Materiales y métodos.....	8
3.1. Materiales .....	8
3.1.1. Variedad de chopo.....	8
3.1.2. Fertilizantes .....	8
3.2. Métodos.....	9
3.2.1. Preparación y distribución de plantones en parcela.....	9
3.2.2. Fertilización.....	9
3.2.3. Muestreo de biomasa.....	10
3.2.4. Tratamiento de la biomasa para las analíticas .....	10
3.2.5. Metodología para la caracterización de los fertilizantes .....	11
3.2.6. Metodología para la caracterización de las muestras biomásicas.....	12
3.2.7. Análisis termogravimétrico .....	13
3.2.7.1. Ensayo de torrefacción en termobalanza .....	13
4. Resultados y discusión .....	14
4.1. Análisis elemental .....	15
4.2. Análisis inmediato.....	16
4.3. Poder calorífico .....	17
4.4. Resultados termogravimétricos .....	17
4.5. Comparación de las muestras llevadas a la misma temperatura.....	18



4.5.1. Muestras llevadas hasta 240°C.....	19
4.5.2. Muestras llevadas hasta 260°C.....	20
4.5.3. Muestras llevadas hasta 280°C.....	21
4.6. Comparación de la mismas muestras llevadas a diferentes temperaturas .....	22
4.6.1. Muestras testigo.....	22
4.6.2. Muestras fertilizadas con lodo.....	22
4.6.3. Muestras fertilizadas con digerido.....	23
4.7. Comparación con muestras de otros estudios.....	23
4.8. Caracterización de los fertilizantes.....	24
5. Conclusiones .....	25
6. Referencias bibliográficas .....	26
7. Anexos.....	31
7.1. Figuras.....	31
7.1.1. Perfiles termogravimétricos de las muestras llevadas a diferentes temperaturas .....	31
7.1.2. Termobalanza empleada para el análisis termogravimétrico.....	32
7.2. Tablas .....	33
7.2.1. Tablas de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras llevadas a 240°C.....	33
7.2.2. Tablas de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras llevadas a 260°C.....	33
7.2.3. Tablas de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras llevadas a 280°C.....	34
7.2.4. Tablas de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras testigo, fertilizadas con lodo y fertilizadas con digerido.....	34
7.2.5. Tabla de la composición de los fertilizantes de lodo y digerido .....	35



**Índice de tablas**

Tabla 1. Caracterización de la muestra control – Análisis elemental, inmediato y poder calorífico .... 14

Tabla 2. Caracterización de las muestras fertilizadas con lodo – Análisis elemental, inmediato y poder calorífico..... 14

Tabla 3. Caracterización de las muestras con digerido - Análisis elemental, inmediato y poder calorífico..... 14

Tabla A4. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra testigo a 240°C ..... 33

Tabla A5. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con lodo a 240°C ..... 33

Tabla A6. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con digerido a 240°C..... 33

Tabla A7. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra testigo a 260°C ..... 33

Tabla A8. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con lodo a 260°C ..... 33

Tabla A9. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con digerido a 260°C..... 34

Tabla A10. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra testigo a 280°C ..... 34

Tabla A11. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con lodo a 280°C ..... 34

Tabla A12. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con abono digerido a 280°C..... 34

Tabla A13. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras testigo..... 34

Tabla A14. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras fertilizadas con lodo..... 35

Tabla A15. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras fertilizadas con digerido 35

Tabla A16. Composición de los fertilizantes en porcentaje en peso de materia seca ..... 35



**Índice de figuras**

Figura 1. Esquema de los árboles muestreados en cada parcela.....	10
Figura 2. Perfiles termogravimétricos de las muestras llevadas a 240°C.....	20
Figura 3. Perfiles termogravimétricos de las muestras llevadas a 260°C.....	21
Figura 4. Perfiles termogravimétricos de las muestras llevadas a 280°C.....	22
Figura A5. Perfiles termogravimétricos de las muestras testigo.....	31
Figura A6. Perfiles termogravimétricos de las muestras fertilizadas con lodo .....	31
Figura A7. Perfiles termogravimétricos de las muestras fertilizadas con digerido.....	32
Figura A8. Esquema de la termobalanza empleada, TA Instruments SDT Q600. ....	32



### **Resumen**

Se realizó el proceso termoquímico de torrefacción, una pirólisis lenta, con biomasa lignocelulósica de *Populus nigra* variedad I214 llevada a 240°C, 260°C y 280°C. Las muestras provienen de parcelas fertilizadas en función de las necesidades de nitrógeno de la plantación, donde se aplicaron 3 tratamientos: testigo o control, una fertilización con lodo líquido del tanque de una depuradora de una industria alimentaria sometida a digestión anaerobia y una fertilización con digerido procedente de un proceso aerobio-anaerobio-aerobio de estiércol de la planta experimental del Instituto de Recursos Naturales de la Universidad de León.

Se hizo un análisis inmediato, un análisis elemental y el poder calorífico de las muestras, así como una comparación del análisis termogravimétrico entre los tratamientos a la misma temperatura, de un mismo tratamiento a distintas temperaturas y con muestras de otros estudios. Tras el análisis termogravimétrico donde la pérdida de masa era provocada por la evaporación de humedad y volátiles; y de la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina; se determinó que la mejor muestra para la torrefacción es la fertilizada con lodo.

### **Palabras claves:**

Torrefacción, *Populus nigra*, lodo y digerido y nitrógeno.

### **Abstract:**

The thermochemical roasting process was carried out, a slow pyrolysis, with lignocellulosic biomass of *Populus nigra* variety I214 brought to 240°C, 260°C and 280°C. The samples come from plots fertilized according to the nitrogen needs of the plantation, where 3 treatments were applied: control, fertilization with liquid sludge from the tank of a food industry treatment plant subjected to anaerobic digestion and fertilization with digestate. from an aerobic-anaerobic-aerobic process of manure from the experimental plant of the Institute of Natural Resources of the University of León.

An immediate analysis, an elemental analysis and the calorific value of the samples were made, as well as a comparison of the thermogravimetric analysis between the treatments at the same temperature, in the same treatment at different temperatures and with samples from other studies. After the thermogravimetric analysis where the mass loss was caused by the evaporation of moisture and volatiles; and from the decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin; it was determined that the best sample to roast was the fertilized with sludge.

### **Key words:**

Torrefaction, *Populus nigra*, mud, digestate and nitrogen



universidad  
de león



### Abreviaturas

Muestras testigo: mt

Muestras fertilizadas con lodo: ml

Muestras fertilizadas con digerido: md

DTG máxima: DTGm

Área pico: ap

Poder calorífico: pc

Masa final: mf

## **1. Introducción**

### **1.1. Transición a la gestión de los residuos y a la energía termoquímica de biomasa**

Es innegable el hecho de que hay una problemática en la relación entre el medio natural y la sociedad actual (Lett, 2014), por ello es necesario una búsqueda de alternativas que reduzcan, reutilicen y reciclen los residuos (McDonough y Braungart, 2010); permitiendo que los veamos como materia prima y otorgándonos la capacidad para satisfacer nuestras necesidades sin comprometer el futuro ambiental, energético, económico y social (Spanevello et al., 2013); de tal forma los residuos son una alternativa al modelo tradicional y marcando las bases de la economía circular que hace que se minimicen los insumos, desechos y emisiones (Durán-Romero et al., 2020) al introducir el flujo de la renta en un sistema abierto y conectado a los elementos exteriores a la propia economía como las materias primas y los residuos no valorizados (Soler Montiel et al., 2018).

El concepto de economía circular es necesario para mantener el orden en nuestra sociedad pues los daños ambientales provocados, la tensión climática debida a los cambios atmosféricos y la cada vez más cercana escasez de energía convencional, son solo algunos aspectos que nos indican la necesidad de crear una sostenibilidad bajo un sistema circular (Lett, 2014) que nos obligue a cambiar la forma de gestionar y tratar la vida de los materiales (María Helena Costa 2010). La creación de residuos es un inconveniente intrínseco a cualquier actuación de producción y consumo (Tamayo Orbeago et al., 2012). La inmensa cantidad y velocidad de producción de nuestra sociedad capitalista tiene grandes impactos negativos en el ecosistema y en el medio ambiente (Marquetti y Mendoza Pichardo, 2013).

La sustentabilidad ambiental está definida por primera vez en el informe Brundtland en 1987, la sustentabilidad trata de propiciar una transformación de la dependencia de recursos fósiles hacia recursos renovables, ayudando a satisfacer la demanda energética y de materias primas (Spanevello et al., 2013). La economía de un país viene definida por la energía que se usa en los procesos productivos industriales (Larios Vazquez, 2015); de tal forma nos redirigimos a una economía circular sustentable que determina una mayor conciencia ambiental.

Las energías renovables son en cierta forma inagotables debido a su proceso de renovación o al volumen de sus fuentes (Simon et al., 2010). Cambiar las tecnologías contaminantes por tecnologías limpias es un proceso imprescindible que debemos hacer para disminuir el uso de





combustibles fósiles como el petróleo, gas... (Ibarra-Cisneros y Monroy-Ata, 2014), fuentes de energía no renovables en las que se basa fundamentalmente la dependencia energética, (Boletín Oficial del Estado, 2022), en el año 2020 en España dicha dependencia externa fue de prácticamente del 68% (Statista Research Department, 2022).

El petróleo es actualmente el combustible fósil principal, no solo siendo un gran contaminante para el suelo (Zhou et al., 2022) y el agua (Narayan Thorat y Kumar Sonwani 2022), sino emitiendo también una elevada cantidad de dióxido de carbono (Midttun et al., 2022); por otro lado, el gas natural también tiene importancia a nivel mundial, proporcionando calor y electricidad a bajo coste y favoreciendo así la descarbonización industrial; sin embargo, es una gran fuente de emisión de metano y requiere un enorme consumo de agua para la fracturación hidráulica que se contamina debido al uso de químicos (Mathur et al., 2022).

El aumento en el uso de las energías renovables nace con la vinculación de la energía al desarrollo económico y social (Romo Fernández et al., 2013): El cambio climático afecta a la salud, pudiendo incrementar la mortalidad y morbilidad debido al aumento exponencial de las temperaturas extremas provocadas por una mayor emisión de gases con efecto invernadero resultantes de las actividades antrópicas y otros fenómenos que modifican la fragilidad y vulnerabilidad de la vida de las personas (Ballester y Peiro, 2008). Por otro lado, la pobreza y la marginalidad son factores directamente influenciados con la cantidad de recursos forestales y la riqueza del entorno (Wunder, 2001) por lo que es importante una transición hacia energías renovables y limpias. Este incremento en la inquietud social provocada por los negativos impactos que causa el uso de combustibles fósiles en la producción de electricidad y su vinculada relación con las emisiones de dióxido de carbono, han propulsado el interés por el desarrollo de energía menos conflictiva con el medio (Cabello et al., 2022).

## **1.2. Situación actual de la energía biomásica en España**

Existe una fuerte dependencia energética en Europa, puesta en escena recientemente tras la invasión a Ucrania. Una política energética de autoabastecimiento y autogestión elimina la necesidad de dependencia externa para con el resto de países (Recalde et al., 2015). Europa se ha propuesto la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero y por lo tanto de CO<sub>2</sub>, favoreciendo que la industria del carbón haya perseguido la combustión de biomasa procedente de la mezcla con residuos vegetales (Valkalis et al., 2016).



En España la dependencia energética exterior en 2020 fue de casi el 70%, lo que significa que el autoabastecimiento solo supuso en torno al 30% ya que se importaron dos tercios de la energía prima consumida (Orús, 2022), sin embargo, en los últimos años se ha reducido dicha dependencia. En España en 2021 cerca del 50% de la energía empleada provino de fuentes renovables; por otro lado, Castilla y León engloba cerca del 20% de la potencia eléctrica renovable (Statista Research Department, 2022).

La biomasa proporciona el 35% de la energía prima para los países desarrollados, siendo la fuente de energía renovable más desarrollada. A diferencia de los combustibles fósiles, el CO<sub>2</sub> emitido durante la combustión es el mismo que absorbe durante la producción de energía (López-Rodríguez et al., 2009). La biomasa tiene una completa disponibilidad mundial y capacidad de almacenamiento, proporcionando grandes virtudes frente a los combustibles fósiles (Soria-Verdugo et al., 2022). Tuvo un incremento de 4,34 GW año<sup>-1</sup> de 2010 a 2018, para tener una transición energética efectiva se necesitará del empleo y de la aplicación de diferentes biomásas además de las derivadas de la madera (Gomes da Silva et al., 2022).

La vegetación es una fuente potencial capaz de proporcionarnos un abastecimiento energético renovable y sustentable (Spanevello et al., 2013), además de la captación de CO<sub>2</sub> que realizan nuestros bosques y como su emisión se ve favorecida debido a la creciente deforestación, sin tener en cuenta la disminución en la biodiversidad, degradación del suelo... (Borrego y Hernández, 2014).

En España hay casi 18,5 millones de hectáreas de superficie forestal arbolada y 9,5 millones de hectáreas de superficie forestal desarbolada, suponiendo un total de aproximadamente 28 millones de hectáreas de superficie forestal lo que equivale a aproximadamente el 55% del total del territorio nacional (Anuario de Estadística Forestal, 2019). De tal manera solo estamos tratando los residuos obtenidos de menos del 50% de la superficie forestal total.

En Castilla y León la superficie forestal arbolada abarca aproximadamente 3,28 millones de hectáreas; las operaciones de gestión y tratamientos selvícolas de las masas forestales como podas, claras, limpiezas, cortas... producen residuos forestales que suponen más de 7 millones de toneladas de materia seca con potencial energético similar a 3 millones de toneladas equivalentes de petróleo. (MITECO, 2021).



Cabe destacar que solo se aprovecha el 22% del crecimiento de los bosques siendo este un 2% del volumen total de madera y dejando un amplio margen que nos indica que podría aprovecharse más garantizando de la misma forma la sostenibilidad; así mismo, de las cortas tanto de coníferas como de frondosas el 75% y el 84% respectivamente de la madera no se aprovecha (Junta Castilla y León, 2006).

Las actuaciones selvícolas para la creación de las masas forestales generan grandes cantidades de residuos y subproductos (López-Rodríguez et al., 2009). Además, estos residuos maderísticos provenientes de las labores selvícolas pueden llegar a suponer también un problema tanto por parte del adjudicatario que deberá gestionarlos si quiere tener el monte limpio, como ambientalmente debido al aumento del riesgo de enfermedades y plagas forestales ya que los restos de madera proporcionan un hábitat adecuado para el desarrollo y refugio insectos como la *Galerucella luteola* (Bueno Martínez y Torres-Vila, 2013); así como la formación de un modelo de combustible susceptible a incendios forestales (Molina-Martínez y Rodríguez y Silva, 2009). La eliminación de los residuos forestales del monte, como su utilización puede contribuir al desarrollo de cultivos bioenergéticos y al impulso de empleo y rentabilidad local (López-Rodríguez et al., 2009).

### **1.3. Procesos termoquímicos para el aprovechamiento energético de la biomasa**

Los procesos termoquímicos son una de las tecnologías actuales para la transformación de biomasa en energía (Paniagua et al., 2022). La termogravimetría es ampliamente adaptable a la investigación con biomasa que nos permite conocer las características del residuo en cuanto a estabilidad térmica y composición química, estos parámetros se tratan con el análisis termogravimétrico diferencial, el cual nos proporciona una curva de datos derivada del análisis termogravimétrico (Kumar et al., 2021).

La gasificación o “combustión indirecta” permite mediante la oxidación parcial y el uso de un agente gasificante la conversión de desechos sólidos en gases combustibles o de síntesis (Almed et al., 2012), principalmente formados por H<sub>2</sub>, CO y en menor medida CH<sub>4</sub> (Zhang et al., 2022). Se trata de un proceso más complejo que la combustión directa, en el que a través de energía térmica externa o proveniente de la combustión del residuo, generalmente superior a 600°C, se obtiene calor suficiente para gasificar el resto. (Arena, 2012). Los productos de gasificación dependen tanto de las características del residuo, como del tipo de gasificador y



las condiciones del proceso; obteniendo siempre un subproducto negativo formado por moléculas de hidrocarburo incombustibles, el alquitrán (Dafiqurrohman et al., 2022). Los dos tipos de gasificadores empleados normalmente son el de lecho fijo y el de lecho fluido, teniendo este segundo mejores características de contacto gas-sólido, un aumento de temperatura más rápido y una mayor capacidad específica (Zhang et al., 2022).

El proceso térmico de pirólisis consiste en la descomposición térmica anaeróbica, es decir, en ausencia de oxígeno, gracias a exponer el residuo a elevadas temperaturas que oscilan entre 300°C y 800°C (Gañan et al., 2006), para la obtención de sólidos o carbonizados (char), líquidos como bioaceites, alquitranes y agua; y una mezcla de gases compuesta en su mayoría por CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (Pérez et al., 2021). Suponer el resultado final es complicado pues el proceso de pirólisis se lleva a cabo mediante una compleja serie de reacciones químicas y de transferencias termogravimétricas. (Gañan et al., 2006), las variables experimentales que intervienen en el proceso son la velocidad de calentamiento, temperatura, tiempo de residencia, flujo de gas y granulometría del residuo; siendo la velocidad de calentamiento la responsable de los diferentes tres tipos: pirólisis lenta, rápida y flash (Pérez et al., 2021).

Por otro lado, en la combustión el residuo se calienta, se quema y se oxida rápidamente emitiendo calor; y puede estar acompañado de humo y/o llamas, la combustión incandescente o sin llama es la del combustible sólido (Scott, 2012). Información relativa al proceso como la eficiencia, el tiempo de residencia, diseño de caldera... pueden ser obtenidos de forma rápida (Coimbra et al., 2015); y el proceso es más sencillo que en la gasificación. Junto con la deshidratación, la pirólisis es la primera etapa del tratamiento mediante combustión, por lo que es comprensible llevar a cabo modelos cinéticos conjuntos para la pirólisis y la combustión con materiales lignocelulósicos (Niu y Liu, 2015).

La termogravimetría trata de estudiar el comportamiento energético de la biomasa mediante la relación de las propiedades del residuo y de la temperatura de exposición (Paniagua et al., 2021), siendo capaz de proporcionarnos diversas formas de gestión de los residuos como la gasificación, la pirólisis, y la combustión (Kumar et al., 2021). Cada técnica tiene sus pros y sus contras que deben de considerarse previamente al tratamiento del residuo (Mujammad Uzair Ayub et al., 2022).



#### 1.4. Torrefacción

Tras analizar diferentes posibles formas de gestión, el tratamiento que nosotros usaremos para trabajar con nuestro residuo será mediante la torrefacción de la biomasa, es un proceso de pirólisis lenta cuyas características no han sido analizadas y evaluadas completamente (Dong et al., 2022), está basado en la conversión térmica de forma anaeróbica, con presión atmosférica y a temperaturas moderadas tales que no se supere el punto de inflamación (Gomes da Silva et al., 2022). La pirolisis lenta o convencional, para su uso en torrefacción, se lleva a cabo mediante velocidades de calentamiento lentas obteniendo una mayor cantidad de sólidos o biocharres (Pérez et al., 2021), a temperaturas entre 200 y 350°C (Gajera et al., 2022).

A diferencia de la pirólisis, la torrefacción presenta el objetivo de obtención de biomasa con mejores características como biocombustible sólido (Soria-Verdugo et al., 2022), por lo que la torrefacción se puede definir como un pretratamiento capaz de mejorar la transición energética al mejorar el transporte, almacenamiento y uso (Gomes da Silva et al., 2022).

En cuanto a la mejora de propiedades del residuo, la torrefacción incrementa la densidad energética y el poder calorífico, disminuye la humedad y la relación O/C, y mejora la triturabilidad y homogeneidad del residuo (Niu et al., 2022). Además, tanto por su tiempo de residencia corto como por la temperatura relativamente baja a la que se expone la biomasa, es capaz de transformar varias características fisicoquímicas mejorando su densidad, durabilidad e hidrofobicidad; haciendo los residuos llamativos para su utilización dentro de la industria energética (Saha et al., 2022). A mayores, con la baja velocidad del proceso se obtienen mayores cantidades de biocarbón (Postawa et al., 2022). Por otro lado, la biomasa torrefacta también se ve reducida en cuanto a la masa final debido a la despolimerización (Gomes da Silva et al., 2022).

La biomasa torrefacta es un recurso precursor de energía renovable, tiene múltiples opciones de uso y capacidad de fomentar un desarrollo hacia una economía circular sostenible; además de poseer gran adaptabilidad por sus versátiles propiedades (Rodríguez Correa y Kruse, 2018). La torrefacción permite obtener al final de la fragmentación y descomposición de la celulosa diferentes productos fructíferos como biocarbón en estado sólido (char), gas de pirólisis y petróleo como subproducto líquido (Gajera et al., 2022, Postawa et al., 2022).



## **2. Objetivos**

El objetivo general de este estudio es identificar y analizar la potencial influencia y efecto que ejercen los diferentes tipos de abonados en el rendimiento energético de la biomasa lignocelulósica de chopo de la variedad I214 en el proceso termoquímico de torrefacción a diferentes temperaturas.

Por otro lado, los objetivos específicos mediante los cuales se alcanzará el objetivo principal son:

- Describir si la fertilización utilizada tiene efecto sobre la torrefacción de las biomásas utilizadas.
- Establecer las condiciones de operación que permiten obtener materia torrefacta lignocelulósica con mejores características termoquímicas.
- Determinar que fertilizante es el más beneficioso para la torrefacción.
- Determinar el mejor tratamiento térmico y la mejor temperatura máxima a la que se exponen nuestras muestras en la torrefacción.



### **3. Materiales y métodos**

#### **3.1. Materiales**

##### 3.1.1. Variedad de chopo

Se utilizó la plantación de un cultivo energético de chopo, *Populus nigra* variedad “I 214”; la variedad escogida fue “I 214” debido a que es el clon de chopo más plantado en España (>70%), además, presenta buenos resultados ya que tiene un crecimiento óptimo entre los 200 y 900 m de altitud y en terrenos con una fertilidad media puesto que crece en terrenos sueltos de tipo arenoso, tampoco presenta problemas de sensibilidad acusada a enfermedades, aunque es sensible a encharcamientos en la época vegetativa (González Molina, 2005).

Las estacas que se plantaron presentaban una longitud entre 0,2 y 0,25 m, y se obtuvieron en el “Vivero Sofía” del municipio de Villalobar de León. Antes de plantar las estacas, estas se conservaron en una solución acuosa de un tratamiento fungicida.

##### 3.1.2. Fertilizantes

La biomasa estudiada en este estudio se obtuvo de una plantación donde se llevaron a cabo tres tipos de tratamientos de fertilización distintos, las parcelas fertilizadas fueron abonadas en función de las necesidades de nitrógeno de los cultivos.

En el primer tratamiento, el testigo o control, no se utilizó fertilizante de ningún tipo.

Sin embargo, en el segundo tratamiento, denominado lodo, se emplearon lodos líquidos del tanque de una depuradora de una industria alimentaria que con anterioridad se sometió a digestión anaerobia.

Finalmente, en el tercer tratamiento, denominado digerido, se aplicó al suelo un digerido procedente de un proceso aerobio-anaerobio-aerobio de estiércol que se obtuvo de la planta experimental del Instituto de Recursos Naturales de la Universidad de León.

Los metales pesados de los abonos no superaban los valores límites establecidos en el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes, para productos fertilizantes elaborados con residuos.





### 3.2. Métodos

#### 3.2.1. Preparación y distribución de plantones en parcela

Las parcelas, de dimensiones de 35m x 30m, se situaron en la provincia de León, en el municipio de Hospital de Órbigo.

Para la preparación del terreno se llevaron a cabo tratamientos de preplantación que consistieron en dos gradeos para la eliminación de malas hierbas, así como en una nivelación del terreno debido a que anteriormente existía otra chopera y aún conservaba algunos tocones.

La plantación se realizó de forma manual en tres parcelas colocadas de forma aleatoria, y el marco de plantación que se utilizó fue de 0,9m de distancia entre filas y 0,45m de distancia entre las plantas de una misma fila.

#### 3.2.2. Fertilización

Los diferentes tratamientos de fertilización requerían diferentes dosis de abonado en función de las necesidades de nitrógeno de los cultivos. Las aplicaciones del abono se realizaron considerando la mineralización anual de materia orgánica, puesto que se parte de una disponibilidad anual de nitrógeno de 15.021 mg/kg de suelo húmedo. Los abonos se realizaron de forma anual en septiembre, durante cuatro años.

En el tratamiento testigo o control el suelo no tuvo ningún tipo de tratamiento de fertilización en ningún momento del crecimiento del cultivo, para poder comparar con las parcelas que sí recibieron un tratamiento de abonado.

En lo relativo al tratamiento de abonado con lodo, la subparcela fue regada por toda la superficie plantada en el mes de junio, donde se suministraron 16.000 l de lodo mediante el empleo de un camión cisterna como apósito superior, lo que supuso un total de 457.143 l de lodo por hectárea cultivada, es decir, se aplicaron 1.200 l de lodo al año.

Por último, en el tratamiento de fertilización con digerido se suministraron 739 kg de digerido como apósito basal, lo que es equivalente a un total de 21.114 kg de digerido por hectárea cultivada, es decir, se aplicaron un total de 143,8 kg de digerido al año.





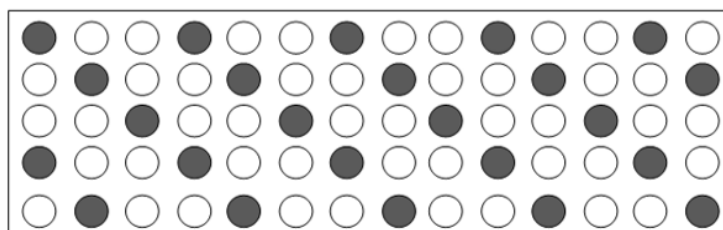
### 3.2.3. Muestreo de biomasa

El muestreo se realizó siguiendo el protocolo de la Generalitat Valenciana (Legaz et al., 1995).

La biomasa que se utilizó para la torrefacción se recogió de forma anual en otoño, debido a que el árbol no se encuentra en época de desarrollo, por lo que la composición de la madera es estable refiriéndonos a los elementos minerales. Asimismo, las muestras no fueron recogidas en los días posteriores al abonado y además, se eliminaron del muestreo aquellos árboles que presentaban anomalías o indicios de plagas, con la intención de que las muestras fueran lo más representativas posibles.

Las subparcelas de los diferentes tratamientos fueron las unidades de muestreo, de las que se recogieron 150 gr de cada una, pertenecientes a ramas posicionadas con diferentes orientaciones y aproximadamente en la altura media de los árboles; por otro lado, la selección de los árboles fue uno de cada tres, de tal forma que nunca se muestrearan dos árboles consecutivos, en base a la densidad del arbolado de 120 árboles por parcela (Figura1). El transporte de las muestras fue llevado a cabo en bolsas de plástico etiquetadas y perforadas.

**Figura 1. Esquema de los árboles muestreados en cada parcela**



### 3.2.4. Tratamiento de la biomasa para las analíticas

Para la realización del análisis termogravimétrico de la biomasa, se realizó un pretratamiento de las muestras que consistió inicialmente en colocarlas durante mínimo 72 horas al aire para su secado, a continuación, se pasaron por un molino Fristsch modelo P-19 hasta conseguir que las muestras alcanzaran un tamaño de partícula de 1 mm, después, se volvieron a moler en un molino de bolas Retch modelo MM200 hasta conseguir que las muestras alcanzaran un tamaño de partícula de 0,2 mm, y finalmente, las muestras se depositaron en recipientes herméticos durante menos de 2 días a una temperatura de 18°C aproximadamente.



### 3.2.5. Metodología para la caracterización de los fertilizantes

#### 3.2.5.1. Contenido de humedad

La humedad de los fertilizantes se calculó por desecación, colocando la muestra en una estufa a 105°C hasta que presentó un peso constante (Norma UNE-EN 12048:1997), para ello se empleó una estufa de convención modelo CONTERM 2000201 de SELECTA.

#### 3.2.5.2. Contenido en nitrógeno Kjeldahl

El nitrógeno Kjeldahl se calculó mediante la digestión húmeda de la muestra con concentrado de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en un digestor modelo DS-20 de TECATOR a 400°C durante 45 minutos, lo que provocó la transformación del nitrógeno orgánico en (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Norma UNE 77318:2001). A continuación, se alcalinizó el medio con NaOH, al 65% y se destiló el amoníaco en una unidad de destilación modelo UDK 140 de VELP SCIENTIFICA, recogiénose en un vaso con HBO<sub>3</sub>, al 4%. El amonio se calculó a través de una valoración volumétrica con HCL 0.5N hasta que el pH llegó a un valor de 4,8 en un valorador automático modelo 702 SM TITRICO de METROHM.

#### 3.2.5.3. Contenido en carbono orgánico

El carbono orgánico se midió por el método de digestión húmeda de Walkley-Black (Norma UNE-CEN/TS 17776:2022), el cual se basa en la utilización de un oxidante en medio sulfúrico como es K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, haciendo una valoración volumétrica con sal de Morh, y difenilamina como indicador para estimar el exceso de dicromato que no interviene en la reacción. Por lo tanto, el carbono orgánico se calculó como la diferencia entre el dicromato de potasio inicial y el valorado con la sal de Morh.

El contenido de materia orgánica se calcula de forma indirecta, puesto que si el contenido de carbono en la materia orgánica es del 58% (Primo y Carrasco 1980), para determinar el contenido en materia orgánica se multiplica el contenido en carbono orgánico por 1,72.

#### 3.2.5.4. Contenido de fósforo total

El fósforo total se determinó haciendo una digestión inicial con HNO<sub>3</sub> al 65% en un horno microondas presurizado durante 20 minutos a 170 – 200°C. Posteriormente, se calculó por



espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), usando un espectrómetro OPTIMA 2000DV de Perkin Elmer.

#### 3.2.5.5. Contenido de potasio, calcio, magnesio y sodio

Los cationes intercambiables de potasio, calcio, magnesio y sodio se determinaron a través de una extracción de la muestra con una solución de acetato amónico 1N a pH 7, a continuación, se centrifugó la muestra y la concentración de cada catión de forma individual se calculó con un espectrómetro OPTIMA 2000DV de Perkin Elmer (Norma UNE-EN 15477:2009, y UNE-EN 15960:2012).

#### 3.2.5.6. Contenido de cobre, zinc, cromo níquel, plomo, cadmio y mercurio

Las concentraciones totales de cobre, zinc, cromo níquel, plomo, cadmio y mercurio se calcularon mediante una digestión con HNO<sub>3</sub>, al 65% en un horno microondas presurizado, cuantificando de estos elementos a posteriori por ICP-AES, para ello se utilizó un espectrómetro OPTIMA 2000DV de Perkin Elmer.

### 3.2.6. Metodología para la caracterización de las muestras biomásicas

Las muestras que se recogieron provenían de las ramas más viejas de los chopos con el objetivo de conseguir características lo más parecidas posibles, las muestras se recogieron tras tres años de cultivo Para caracterizar la biomasa lignocelulósica antes de la torrefacción, se realizó el análisis elemental, un análisis inmediato y un análisis del poder calorífico de las muestras, en el Laboratorio Regional de Combustibles (LARECOM).

#### 3.2.6.1. Análisis inmediato

El análisis inmediato determina el contenido de humedad, cenizas, materias volátiles y carbono fijo expresado en tanto por ciento en masa. El contenido en humedad se ha analizado en una estufa con ventilación forzada modelo THREOVEN de la casa SELECTA, el contenido en materias volátiles y cenizas se ha determinado usando un horno de mufla, modelo TERMOLYNE-480000, con control automático de temperatura. Para ello, se han seguido las normas UNE-EN ISO 18134-2:2017, UNE-EN ISO 18122:2016 y UNE-EN 18123:2016. Y por último, el carbono fijo se calculó por diferencia.



### 3.2.6.2. Análisis elemental

El análisis elemental determina los elementos químicos con mayor presencia en la muestra: carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, cloro y oxígeno. El contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno se calculó usando un equipo CHN-600 de la marca LECO siguiendo la norma ASTM D-5373, el azufre total se calculó mediante un equipo SC-132 de la marca LECO según la norma ASTM D-4239, el cloro se calculó mediante la cantidad de cloro usando el método Eschka siguiendo la norma ASTM D-2361, y finalmente, el oxígeno fue calculado por diferencia.

### 3.2.6.3. Análisis del poder calorífico

El poder calorífico se determinó según el método adiabático en un equipo AC-300 de la casa LECO. Para ello se cumplió la norma UNE-EN ISO18125:2018.

### 3.2.7. Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos se realizaron mediante una termobalanza TA Instruments SDT Q600 con la capacidad para medir el peso de las muestras de forma continua en función de la temperatura o del tiempo durante todo el proceso de calentamiento. A mayores, se puede determinar la termogravimetría derivada (DTG) a través de la primera derivada de la curva de peso en función de la temperatura o del tiempo, para de tal forma, poder calcular la variación de pérdida de peso, aunque para ello se requiere del software adecuado. La termobalanza está formada por una balanza de precisión, un horno y un registro de señal (Anexo-Figura A8).

#### 3.2.7.1. Ensayo de torrefacción en termobalanza

Las muestras de biomasa lignocelulósica cogidas de la parte aérea de los chopos fueron sometidas a un pretratamiento que consistía en molerlas y tamizarlas para obtener partículas de tamaños inferiores a 1mm, estas muestras fueron homogeneizadas y se colocaron en la balanza termogravimétrica en cantidades entre 10mg y 15mg. Las muestras fueron sometidas a una rampa de calentamiento de 10°C por minuto en una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 100ml/min, y una presión de trabajo de 1 bar hasta que se logró alcanzar las temperaturas finales deseadas a 240°C, 260°C y 280°C. Una vez alcanzada la temperatura final, las muestras de cada ensayo permanecieron a dichas temperaturas durante 100 minutos.



#### 4. Resultados y discusión

Los resultados del análisis elemental, del análisis inmediato y del poder calorífico de la madera de chopo de la variedad I214 se representan a continuación con 3 mt denominadas MT (Tabla 1), 3 ml denominadas ML (Tabla 2) y 3 md denominadas MD (Tabla 3). Las muestras son medidas en base seca (b.s.) sin considerar la humedad del material, es decir, como si las muestras estuviesen completamente secas; y en base húmeda (b.h.).

Tabla 1. Caracterización de las muestras control – Análisis elemental, inmediato y poder calorífico

Testigo - Control								
	MT 1		MT 2		MT 3		Media	
	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.
Humedad total (%)	-	3,9	-	3	-	3,9	-	3,6
Volátiles (%)	75,6	72,7	78,9	76,5	76,6	73,6	77,03	74,27
Cenizas 815°C (%)	4,94	4,75	3,02	2,93	3,8	3,65	3,92	3,78
Carbono fijo (%)	18,5	18,7	18,1	17,5	19,6	18,8	18,73	18,33
Carbono (%)	49,4	47,49	49,77	48,27	49,24	47,31	49,47	47,69
Hidrógeno (%)	5,82	6,02	6,01	6,16	5,8	6,01	5,88	6,06
Nitrógeno	1,63	1,57	1,59	1,54	1,44	1,38	1,55	1,50
Azufre (%)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,15	0,14	0,13	0,13
Cloro (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01
PCSV (kcal/Kg)	4685	4504	4753	4609	4621	4440	4686	4518
PCIV (kcal/Kg)	4384	4193	4445	4293	4322	4130	4384	4205

Tabla 2. Caracterización de las muestras fertilizadas con lodo – Análisis elemental, inmediato y poder calorífico

Lodo								
	ML 1		ML 2		ML 3		Media	
	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.
Humedad total (%)	-	4,1	-	2,9	-	3,1	-	3,37
Volátiles (%)	78,5	75,3	78,7	76,4	77,2	74,8	78,13	75,50
Cenizas 815°C (%)	3,54	3,4	3,11	3,02	3,94	3,82	3,53	3,41
Carbono fijo (%)	18	17,2	18,2	17,7	18,9	18,3	18,37	17,73
Carbono (%)	49,18	47,18	49,32	47,88	49,52	48	49,34	47,69
Hidrógeno (%)	5,8	6,02	5,89	6,04	5,963	6,12	5,88	6,06
Nitrógeno	1,61	1,54	1,38	1,34	2,04	1,98	1,68	1,62
Azufre (%)	0,13	0,12	0,2	0,19	0,2	0,19	0,18	0,17
Cloro (%)	0,02	0,02	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PCSV (kcal/Kg)	4663	4473	4716	4579	4739	4593	4706	4548
PCIV (kcal/Kg)	4360	4160	4413	4268	4430	4276	4401	4235

Tabla 3. Caracterización de las muestras con digerido - Análisis elemental, inmediato y poder calorífico

Digerido								
	MD 1		MD 2		MD 3		Media	
	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.	B.s.	B.h.
Humedad total (%)	-	3,2	-	3,4	-	3,30	-	3,30
Volátiles (%)	77,6	75,1	77,9	75,2	78,00	75,40	77,83	75,23
Cenizas 815°C (%)	3,26	3,16	3,41	3,29	3,46	3,35	3,38	3,27
Carbono fijo (%)	19,1	18,5	18,7	18	18,50	17,90	18,77	18,13
Carbono (%)	49,49	47,92	49,21	47,52	49,46	47,83	49,39	47,76
Hidrógeno (%)	5,98	6,14	5,88	6,06	5,99	6,16	5,95	6,12
Nitrógeno	1,81	1,75	1,55	1,5	1,36	1,32	1,57	1,52
Azufre (%)	0,18	0,17	0,1	0,1	0,13	0,13	0,14	0,13
Cloro (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PCSV (kcal/Kg)	4711	4562	4704	4543	4702	4547	4706	4551
PCIV (kcal/Kg)	4402	4245	4399	4229	4394	4230	4398	4235



#### 4.1. Análisis elemental

En las muestras el valor del contenido en carbono es similar, pues las mt presentan una media de 49,47%, las md son ligeramente superiores siendo 49,39%, y las ml presentan 49,34%.

El contenido de carbono ( $\approx 50\%$ ) es parecido al contenido en otras materias lignocelulósicas (Pérez et al., 2021), siendo un porcentaje superior al obtenido en biomásas agrícolas como las procedentes de los residuos de trigo, arroz, elote... (Biswas et al., 2017). Un alto contenido en carbono predispone mayor potencialidad en su conversión energética, pues está relacionado con el pc, los enlaces C-C tienen más energía que los C-O y C-H, por lo que un mayor contenido en oxígeno e hidrógeno supone menos valor energético (McKendry, 2002).

El contenido en azufre de las mt 0,13% y las md 0,14% son similares y más bajas respecto a las ml 0,18%, por otro lado, son superiores a los de otras biomásas (Saadi et al., 2019).

Un alto contenido en azufre provoca problemas de aglomeración y corrosión relacionados con las cenizas, por su predisposición a reaccionar con elementos capaces de formar álcalis con bajos puntos de fusión, por lo que a inferior contenido en azufre mejor manejo de problemas de incrustaciones, corrosión... (Pérez et al., 2021); además, no genera energía y su reacción genera óxidos de azufre contaminantes potenciales para el aire (Paniagua et al., 2016).

La media del contenido en cloro en los tres tipos de muestras es el mismo, inferior a 0,01%.

Un contenido mayor en cloro aumentaría la pegajosidad de las partículas aumentando la deposición e incrustación de las cenizas y ensuciando la caldera, por lo que es beneficioso que el residuo presente un bajo porcentaje de cloro (Han et al., 2023).

El hidrógeno obtenido en las mt y en las ml es 5,88%, muy similar al de las md 5,95%.

El hidrógeno es uno de los componentes principales de la hemicelulosa, las altas temperaturas disminuyen su contenido, reduciendo a su vez la relación atómica H/C del producto resultante del proceso, y beneficiando así la oxidación del carbono y el pc resultante. A mayores, añadir que su contenido en las muestras de chopo es ligeramente superior al de las muestras de bambú torrefactadas de otros estudios (Cao et al., 2023).

La media del contenido en nitrógeno en las mt es 1,55%, similar a las md 1,57%, e inferior a las ml con 1,68%. El nitrógeno sometido a altas temperaturas durante la torrefacción es propenso a transformarse en N-alquitran y en N-char, además, el nitrógeno favorece la conversión en gas-N debido a su inestabilidad a altas temperaturas (Liu et al., 2022).





#### 4.2. Análisis inmediato

Las muestras presentan un valor bajo en humedad, siendo mayor en la mt 3,6% que en las muestras fertilizadas, tanto con lodo 3,37% como con digerido 3,3%.

La primera etapa de la descomposición térmica se basa en la humedad (Demirbas, 2004), por lo que, a menor agua en el residuo, mejores características para la torrefacción; además, mucha humedad deteriora las propiedades químicas del residuo (Sait et al., 2012), e implica un mayor esfuerzo en la evaporación, reduciendo el pc (McKendry, 2002). La palmera datilera contiene mayor porcentaje de humedad que nuestras muestras (Sait et al., 2012).

Se percibe un incremento en el contenido de volátiles en las ml 78,13% y en las md 77,83%, respecto con la mt 77,03%. Su alto contenido en volátiles hace este residuo apropiado para la pirólisis lenta, así como su bajo contenido en nitrógeno y azufre, de forma similar a los residuos del maíz (Biswas et al., 2017) y a la biomasa agrícola analizada en otros estudios; además, el contenido en volátiles afecta a la temperatura pico. (Haykiri-Açma, 2003);

Por otro lado, el carbono fijo también muestra porcentajes similares entre las tres muestras, siendo inferior en las ml 18,37%, y superior en las mt 18,73% y en las md 18,77%.

Las muestras presentan un contenido en carbono fijo superior al observado en muestras de residuos de biomasa agrícola; a mayores, se debe de considerar que un alto contenido en carbono fijo dificulta la capacidad de degradarse del residuo (Biswas et al., 2017).

En las muestras se ve una disminución en el contenido de cenizas en md 3,38% y con las ml 3,53%, en comparación con la mt 3,92%, presentando en cualquier caso un bajo contenido.

Las cenizas son una influencia negativa, pues ocasionan aglomeración o ensuciamiento en la caldera (Teixeira et al., 2012); además, son un residuo no aprovechable mediante tratamiento térmico creando costes de eliminación (Sarenbo, 2009), y reduciendo la energía del combustible al disminuir el rendimiento por la formación de “escoria”, siendo dicha escoria una fase líquida creada a altas temperaturas y que afecta a los procesos (McKendry, 2002).

Las muestras tienen un porcentaje superior a las del pino torrefactado a 225°C de 2,6%, es decir, hasta un 1% en comparación con las mt, de todas formas, se debe considerar que nuestras muestras han sido expuestas a mayores temperaturas y que el contenido en cenizas aumenta directamente con la temperatura (Backer y Gladen, 2023).



### 4.3. Poder calorífico

El pc de las muestras oscila entre 15MJ/kg y 20MJ/kg siendo un buen valor calorífico, por ello podemos concluir que se trata de un residuo adecuado para los procesos de torrefacción. El pc inferior presenta valores similares entre sí, las ml y las md son iguales 19,70MJ/kg, y ligeramente superiores a la mt 19,62MJ/kg; en cuanto al pc superior se observan más discrepancias, la mt presenta valores más inferiores 18,36MJ/kg, mientras que las muestras fertilizadas son mayores y más similares, tanto la md 18,41MJ/kg como la ml 18,43MJ/kg.

El pc es el calor liberado por la combustión del residuo (Cao et al., 2023) y se determina en función del contenido en carbono (Chen et al., 2016). A medida que aumenta la temperatura de torrefacción, disminuye el pc debido a que mediante la oxidación de la hemicelulosa se descomponen macromoléculas orgánicas, y por lo tanto, se reduce el contenido en carbono en el intervalo de 230°C a 300°C; del mismo modo, con elevadas concentraciones de oxígeno el pc también disminuye pues tanto el carbono como el oxígeno reaccionan y se eliminan como CO<sub>2</sub> y CO (Cao et al., 2023).

Comparando el pc, nuestro residuo de chopo presenta valores mayores que los estudiados en la hemicelulosa del bambú 14,56MJ/kg (Cao et al., 2023), cáscara de arroz crudo 12,27MJ/kg (Wanga et al., 2022) o en la *Cortaderia selloana* 17MJ/kg (Pérez et al., 2021); pero inferior en función de los combustibles fósiles como el carbón 26,57MJ/kg (Meng et al., 2015) o con otros clones de chopo como la variación UNAL (Paniagua et al., 2016).

### 4.4. Resultados termogravimétricos

Está comprobado que las maderas blandas (gimnospermas) comienzan su descomposición a temperaturas inferiores que las maderas duras (angiospermas), además muestran curvas de pérdida de elementos mayores (Katarzyna et al., 2012), lo que justifica los datos obtenidos.

Las muestras tardan 23 minutos en llegar a 240°C, 25 minutos en llegar a 260°C y 27 minutos en llegar a 280°C, lo que supone una velocidad de calentamiento cercana a 10,5°C/min. El porcentaje de pérdida de peso final depende mínimamente de la velocidad de calentamiento, es independiente (Pérez et al., 2021); puesto que la velocidad de calentamiento mantiene una relación directa con el tiempo requerido para que la purga de gas alcance la temperatura máxima requerida por el proceso (Saadi et al., 2019). Una velocidad de calentamiento elevada





tiene un tiempo de reacción más corto provocando que la temperatura que se necesita para la descomposición de la muestra aumente (Katarzyna et al., 2012), lo que supone que a mayor velocidad de calentamiento menor descomposición de la muestra a temperaturas pequeñas.

En las figuras vamos a medir las tres campanas que aparecen, la primera perteneciente a la pérdida por humedad; la segunda por la pérdida de la humedad y de los compuestos volátiles más superfluos; y la última es causante de la mayor pérdida de peso, es la correspondiente a la descomposición de los enlaces principales de los materiales lignocelulósicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina, así como a la pérdida por evaporación de elementos volátiles más consistentes; todas estas curvas conllevan a la pérdida de masa del residuo de forma directa.

Los datos medidos en cada campana son la temperatura inicial, la temperatura final y la temperatura máxima, así como la DTG máxima, el área pico y la masa final; con estos datos se determina cuál es el mejor residuo lignocelulítico para la torrefacción.

La DTG máxima es la derivada de la pérdida de peso por minuto, es decir, la velocidad máxima con la que la muestra pierde masa por evaporación de la humedad, de los compuestos volátiles o descomposición de enlaces lignocelulósicos; el área pico es el área de la curva, se calcula como la resta de la pérdida de peso por minuto inicial de la curva menos la pérdida de peso por minuto final de la curva, es el área que comprende la campana. La cantidad de mf se mide tanto al final de cada curva como al llegar a la temperatura máxima final.

#### **4.5. Comparación de las muestras llevadas a la misma temperatura**

Las figuras muestran la pérdida de masa (%) y las derivadas de las curvas de la pérdida de masa (%/min) en función de la temperatura hasta niveles máximos de 240°C, 260°C y 280°C, para las diferentes muestras: testigo, fertilizadas con lodo y fertilizadas con digerido. Las figuras 2, 3 y 4 pertenecen a las muestras llevadas a la misma temperatura, la línea marrón representa las muestras testigo, la línea azul a las muestras fertilizadas con lodo y la línea verde a las muestras fertilizadas con abono digerido. Las figuras muestran en el eje Y1 el peso medido en porcentaje (%) y en el eje Y2 la derivada del peso en función del tiempo medido en porcentaje por minuto (%/min), en el eje X se muestra la temperatura medida en grados centígrados (°C).



#### 4.5.1. Muestras llevadas hasta 240°C

A temperaturas situadas relativamente bajas, se produce la pérdida de humedad residual (Jordá-Vilaplana et al., 2017), en nuestras masas va desde la temperatura ambiente a la que se introducen los residuos en la caldera a aproximadamente 110°C. Los datos obtenidos (Anexo-Tabla A4, A5 y A6) nos permiten ver en esta primera campana, que la mt tiene un primer pico mayor que la md, lo que nos demuestra que tiene una mayor humedad inicial y que por lo tanto la hace menos apropiada para los procesos de torrefacción. Además, se puede apreciar (Figura 2) una mayor humedad de la mt en la DTGm 0,7027%masa/tiempo, en el ap 4,44°C·%masa/tiempo y en la mf tras el pico 95,56%; respecto a la mf de la md con DTGm 0,5825%masa/tiempo, en el ap 3,45°C·%masa/tiempo y en la mf de 95,54%. A mayores, estas diferencias se pueden ver en la temperatura máxima del pico, puesto que la mt llega antes al pico a 63,98°C que la md que alcanza el pico a 71,04°C.

La segunda curva transcurre aproximadamente de los 100°C a 160°C, representa la pérdida de los compuestos más volátiles (Saadi et al., 2019), lo que nos muestra que la mt tiene una mayor cantidad de compuestos volátiles superfluos en comparación con las muestras fertilizadas. Se observa también en los datos extraídos, que la DTGm de la mt 0,45%masa/tiempo y el ap 1,3°C·%masa/tiempo son superiores a las muestras fertilizadas, más similares entre sí con DTGm 0,3528%masa/tiempo en la ml y 0,3655%masa/tiempo en la md; y con el ap igual para ambas de 1,03°C·%masa/tiempo.

A temperaturas mayores de 200°C, se descomponen los enlaces principales de los materiales lignocelulósicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina, y se pierden otros elementos volátiles (Saadi et al., 2019); ocasionado una gran parte de la pérdida de peso (Jordá-Vilaplana et al., 2017), lo que nos permite ver como la ml tiene una menor pérdida de compuestos volátiles haciendo que al final del tratamiento tenga un mayor peso final en comparación a la mt y md. También se puede observar, que la DTGm de la ml es 1,795%masa/tiempo y el ap 7,91°C·%masa/tiempo, mientras que en la mt y en la md los datos de la DTGm son más similares entre sí siendo 1,956%masa/tiempo y 1,95%masa/tiempo, y el ap 8,54°C·%masa/tiempo y 8,81°C·%masa/tiempo respectivamente.

Por todo ello, el porcentaje de mf se ve claramente marcado por las diferentes DTGm y las ap obtenidas, siendo mayor en la ml 91,06%, seguido de la md 86,71% y la mt 85,72%.

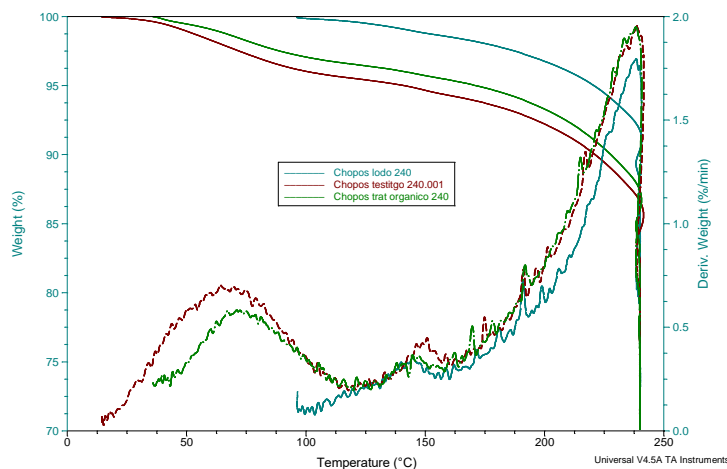


Figura 2. Perfiles termogravimétricos de las muestras llevadas a 240°C

#### 4.5.2. Muestras llevadas hasta 260°C

Los datos recogidos (Anexo-Tabla A7, A8 y A9) revelan que la cantidad de mf es mayor en la ml 82,43%, y menor en la mt 81,19% y en la md 80,96%. Aunque la ml vuelva a presentar la mf mayor, esta vez las diferencias en las muestras fertilizadas son menores en comparación con las muestras llevadas hasta 240°C.

En la primera campana (Figura 3), la DTGm y el ap son mayores en la ml siendo 0,7721% masa/tiempo y 5,05°C·% masa/tiempo respectivamente, afectando a la mf tras la curva siendo 94,95%, mostrando así un mayor contenido en humedad que las otras muestras; por otro lado, también se puede ver que pierde la humedad residual más rápido, pues comienza su evaporación y llega al pico antes, a 62,46°C, mientras que la mt a 63,99°C y la ml a 69,09°C. Asimismo, la mt que a 240°C tenía mayor humedad que la md, en este caso no, pues la DTGm de la mt es 0,6586% masa/tiempo con respecto a la md 0,7425% masa/tiempo, igual que el ap 4,33°C·% masa/tiempo en la mt es menor que en la md 4,49°C·% masa/tiempo.

En la segunda campana los datos inferiores de la DTGm corresponden con la ml siendo 0,3596% masa/tiempo seguido de la md 0,365% masa/tiempo y de la mt 0,3717% masa/tiempo; por otro lado, el ap inferior pertenece a la md 0,9°C·% masa/tiempo, seguida de la ml 0,98°C·% masa/tiempo y de la mt 1,07°C·% masa/tiempo.

En la última curva, la mt es similar a la md, con DTGm 2,532% masa/tiempo y 2,564% masa/tiempo y con el ap 13,41°C·% masa/tiempo y 13,65°C·% masa/tiempo respectivamente, mientras que la ml muestra una pérdida inferior constante, con valores de DTGm 2,327% masa/tiempo y ap 11,54°C·% masa/tiempo; explicando los porcentajes de mf.

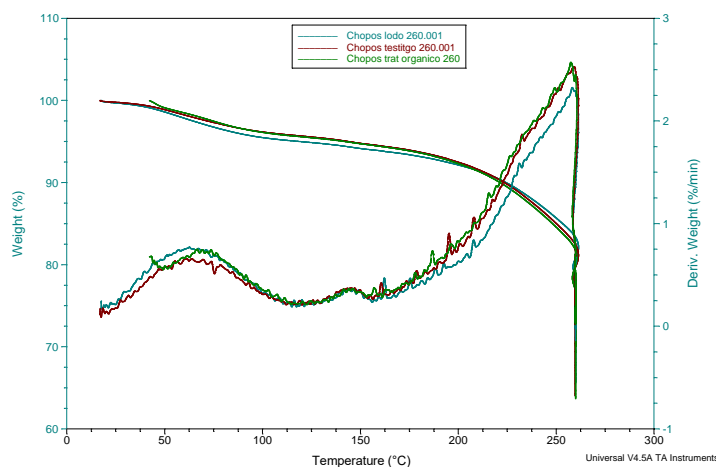


Figura 3. Perfiles termogravimétricos de las muestras llevadas a 260°C

#### 4.5.3. Muestras llevadas hasta 280°C

Se observa (Figura 4) que en las muestras llevadas a 280°C, los datos obtenidos (Tabla A10, A11 y A12) mantienen el mismo patrón que en los casos anteriores pero más llamativo, donde la ml llega a los 280°C con una mf mayor 77,09% en comparación con las mt 71,89% y md 71,31%, más similares entre sí y con una pérdida de casi el 30% de la masa total.

En la ml se puede observar como la humedad residual se evapora antes, pues la temperatura máxima de la primera campana es 58,13°C, con respecto a la md 64,25°C y a la mt 64,47°C más similares entre sí. Además, en la DTGm, el ap y la mf de la primera campana, la muestra con menor humedad es la mt, seguida de la ml y de la md. Con valores de DTGm similares entre la mt 0,7533% masa/tiempo y la md 0,7534% masa/tiempo, y claramente inferiores de la ml 0,7806% masa/tiempo; y por otro lado, con el ap inferior en la mt 4,81°C·% masa/tiempo, respecto a las ml 5,09°C·% masa/tiempo y a las md 5,16°C·% masa/tiempo.

La mt presenta el mayor pico en la pérdida de volátiles de la segunda curva, sin embargo, durante toda la curva md supera la pérdida de volátiles a mt; teniendo la mt una DTGm de 0,3857% masa/tiempo y un ap 1,16°C·% masa/tiempo, seguido de la md con una DTGm de 0,3633% masa/tiempo y un ap 1,09°C·% masa/tiempo, y finalmente de la ml con una DTGm de 0,3234% masa/tiempo y un ap 1,01°C·% masa/tiempo.

En la última campana, hay mayores diferencias, la ml presenta una DTGm 2,85% masa/tiempo y un ap 16,81°C·% masa/tiempo inferior a los datos más similares de la mt y de la md con DTGm 3,079°C·% masa/tiempo y 2,902% masa/tiempo respectivamente y ap con valores de 19,14°C·% masa/tiempo y 19,44°C·% masa/tiempo respectivamente.

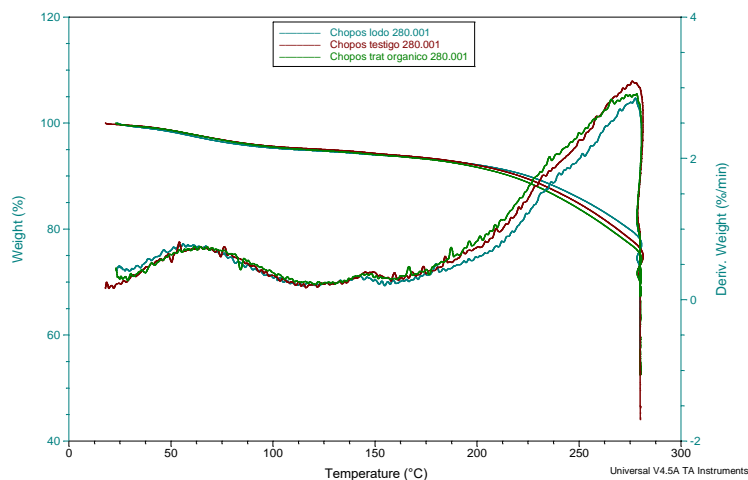


Figura 4. Perfiles termogravimétricos de las muestras llevadas a 280°C

#### 4.6. Comparación de la mismas muestras llevadas a diferentes temperaturas

Comparamos las diferentes rampas de una misma muestra llevada a 240°C, 260°C y 280°C.

##### 4.6.1. Muestras testigo

Se observa (Anexo-Figura A5) homogeneidad durante toda la torrefacción, independientemente de la temperatura final, debido a que la velocidad de calentamiento y la composición del residuo no cambian. Por eso mismo, los valores obtenidos (Anexo-Tabla A13) respecto a la temperatura inicial, final y máxima de las curvas de evaporación de agua y volátiles son muy similares entre sí.

Asimismo, se aprecia que la DTGm, así como el ap en la curva correspondiente a la mayor evaporación de volátiles incrementa directamente en función de la temperatura pasando de 1,956 a 3,079% masa/tiempo y de 8,54 a 19,14°C·% masa/tiempo, afectando a la mf, menor al someterse a mayores temperaturas, pues a 240°C presenta una mf de 85,72%, mientras que a 280°C es 71,89%, siendo un 13,83% de diferencia.

##### 4.6.2. Muestras fertilizadas con lodo

La diferencia que se observa (Anexo-Figura A6) en la muestra llevada a 240°C se debe a que comenzaron a tomarse los datos a mayor temperatura, como se ha mencionado anteriormente.

Las tendencias de las rampas proporcionan datos (Anexo-Tabla A14) similares, a excepción de la DTGm y el ap de la última curva que influyen en el la mf debido a las distintas temperaturas máximas a las que se expone el residuo. Pues en la última curva, la DTGm llevada a 240°C es de 1,795% masa/tiempo, mientras que a 280°C es de 2,85% masa/tiempo,



de la misma forma el ap pasa de  $7,91^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ masa/tiempo}$  a  $16,81^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ masa/tiempo}$ , afectando a la mf que pasa de 91,06% a 77,09%, disminuyendo un 13,97% de  $240^{\circ}\text{C}$  a  $280^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.6.3. Muestras fertilizadas con digerido

Se puede observar (Anexo-Figura A7) como la muestra a  $240^{\circ}\text{C}$  desprende menos humedad en comparación con la muestra a  $260^{\circ}\text{C}$  o con la llevada  $280^{\circ}\text{C}$ , pues la DTGm obtenida (Anexo-Tabla A15) pasa de  $0,5825\% \text{ masa tiempo}$  a  $0,7425\% \text{ masa tiempo}$  y a  $0,7534\% \text{ masa tiempo}$  respectivamente, e igual que con el ap que pasa de  $3,45^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ masa/tiempo}$  a  $4,49^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ masa/tiempo}$  y a  $5,16^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ masa/tiempo}$  respectivamente; estas diferencias de humedad no han sido tan notables en las otras muestras.

Como anteriormente, la DTGm y el ap de la última curva aumentan exponencialmente siendo  $1,95\% \text{ masa/tiempo}$  y  $8,81^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ masa/tiempo}$  para la muestra a  $240^{\circ}\text{C}$ ,  $2,564\% \text{ masa/tiempo}$  y  $13,65^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ masa/tiempo}$  para la muestra a  $260^{\circ}\text{C}$  y finalmente  $2,902\% \text{ masa/tiempo}$  y  $19,44$  para la muestra a  $280^{\circ}\text{C}$ ; que en lo relativo a la mf disminuye de 86,71% a 80,96% y a 71,31%, siendo un 15,4% de  $240^{\circ}\text{C}$  a  $280^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.7. Comparación con muestras de otros estudios

Mediante la termogravimetría se pueden definir y comparar parámetros de combustión.

La cáscara de arroz atribuye la pérdida de peso entre los  $50^{\circ}\text{C}$  y  $120^{\circ}\text{C}$  a la evaporación de la humedad, y a mayores temperaturas a la degradación térmica y a la oxidación de la hemicelulosa y celulosa (Wanga et al., 2022). Nuestras muestras al final del proceso a  $280^{\circ}\text{C}$  han perdido más de un 20% de la mf mientras que la cáscara de arroz no llega a un 10%.

La madera de caucho o la de gliricidia a los  $200^{\circ}\text{C}$  muestra una pérdida de masa cercana al 5% debido a la pérdida por humedad y por volátiles ligeros (Madhavi Aravindi Devaraja et al., 20022), mientras que el chopo presenta ese porcentaje a los  $120^{\circ}\text{C}$ ; asimismo para el caucho a los  $300^{\circ}\text{C}$  la pérdida es del 15% o menos (Madhavi Aravindi Devaraja et al., 20022), mientras que en el chopo a  $280^{\circ}\text{C}$  es superior al 20%.

Los pellets de residuos de madera blanda, a velocidades de calentamiento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  han dado mf y DTG similares, pues a  $250^{\circ}\text{C}$  perdieron cerca del 18% de la mf al igual que nuestras muestras a  $260^{\circ}\text{C}$ ; y entre los  $275^{\circ}\text{C}$  y  $300^{\circ}\text{C}$  perdieron entre el 27% y 31% (Riaz et al., 2022), similar a mt y con la md que con  $280^{\circ}\text{C}$  perdieron casi el 30%





Por último, en la torrefacción de cáscaras de nuez de argán la DTG muestra patrones similares debido a la sinergia de la degradación de la celulosa y hemicelulosa, además de la degradación de la lignina a temperaturas superiores a 220°C (Afailal et al., 2023), pues también presenta mf cercana al 70% con valores DTG próximos a 3% masa/tiempo a 300°C.

#### 4.8. Caracterización de los fertilizantes

En la composición de los fertilizantes empleados se puede observar diferencias que pueden explicar los diferentes resultados obtenidos en la torrefacción (Anexo-Tabla A16).

Los macronutrientes necesarios para el desarrollo de los cultivos con un buen rendimiento de producción son el nitrógeno, el fósforo, el potasio, el calcio y el magnesio, por ello su contenido en los fertilizantes influye en la materia final (Adler Phaers et al., 2022).

El nitrógeno total es inferior en la ml 25,5g/kg mientras que con la md 41g/kg; de la misma forma hay diferencia en cuanto al fósforo total, donde ml presenta valores inferiores 9,382mg/kg en comparación con la md 22mg/kg; también destacar el potasio, superior en la ml 28,796mg/kg en comparación con la md 8mg/kg. Por otro lado, el calcio muestra diferencias, ya que la md presenta 45,1mg/kg frente a los 2,549mg/kg presentes en la ml. Por último, en relación al magnesio hay igualmente diferencias, puesto que la ml contiene 674mg/kg en relación a la md con 445mg/kg.

En lo relativo a la humedad, la md muestra mayor cantidad de agua 95% con respecto a la ml 79,6%, siendo una gran diferencia superior al 15%.

La caracterización de los fertilizantes presenta la presencia de metales pesados contaminantes, tales como el cromo, el níquel, el plomo, el cadmio y el mercurio; cabe destacarlos debido a su persistencia ambiental y a su importancia toxicológica (García et al., 2016).

En lo relativo al cromo, hay mayor contenido en el digerido con 126mg/kg en comparación con el lodo 24,8mg/kg. De la misma forma, en el níquel, el digerido presenta 53mg/kg en relación con el lodo 8,4mg/kg, lo que define el lodo como clase A y al digerido como clase B según el RD 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. Sin embargo, respecto al plomo, el lodo presenta 4,3 mg/kg, ligeramente superior al digerido con 3,7mg/kg. En el cadmio, es mayor la presencia en el lodo con 346ppb en comparación con los 250ppb del digerido. Y finalmente, en el mercurio no se observan diferencias puesto que en ambos fertilizantes la concentración es inferior a 100ppb.



## **5. Conclusiones**

Se ha demostrado que los diferentes tratamientos de fertilización influyen en la biomasa lignocelulósica de *Populus nigra* variedad I214, afectando tanto a la biomasa como al proceso termoquímico de torrefacción, pues tanto en el análisis elemental como el inmediato, así como en el poder calorífico se aprecian diferencias, como por ejemplo en el contenido de carbono fijo, donde la muestra fertilizada con lodo presenta menor contenido dificultando la capacidad de degradar el residuo.

Las operaciones necesarias para obtener materia torrefactada con mejores características requieren exponer a la biomasa que será torrefactada a altas temperaturas en condiciones anaerobias; pues aunque suponga una pérdida de volátiles y de peso de la biomasa, en el proceso de pirólisis también ocurriría esta pérdida en el proceso de calentamiento, pero al final no se obtendría la masa torrefactada con mejores características.

Por otro lado, mediante el análisis de las muestras llevadas a diferentes temperaturas se puede deducir que la muestra fertilizada con lodo es la mejor para la torrefacción, debido a que tiene mayor homogeneidad en el contenido de humedad, la velocidad de pérdida de humedad residual es más alta y presenta un porcentaje de masa final mayor.

Asimismo, la caracterización de los fertilizantes explica porque la muestra fertilizada con digerido presenta la temperatura máxima de la campana correspondiente a la evaporación de la humedad mayor que la temperatura máxima de las muestras fertilizadas con lodo, así como una mayor heterogeneidad en el contenido de humedad.

Además, a diferentes temperaturas la muestra que obtiene el porcentaje de masa final más elevado es la llevada a 240°C, esto es debido a que un menor tiempo de exposición a altas temperaturas y temperaturas máximas más inferiores, hacen que la hemicelulosa y la celulosa, así como la lignina se descompongan en menor medida, así como que se evaporen menos compuestos volátiles; afectando de esta forma tanto a la composición del resultado final obtenido como al porcentaje final de la masa en comparación con las muestras llevadas a temperaturas superiores. Tanto en la muestra testigo como en la muestra fertilizada con lodo la reducción de la masa final a 280°C es aproximadamente 13%, mientras que en la muestra fertilizada con digerido es superior al 15%.





## **6. Referencias bibliográficas**

Afaijal, Z., Gil-Lalaguna, N., Fonts, I., Gonzalo, A., Arauzo, J. y Sánchez, J.L. (2023) “Thermochemical valorization of argan nutshells: Torrefaction and air-steam gasification”, *Fuel* 332, 125970.

Aravindi, U.M., Supunsala, S. y Sandamali, D. (2022) “Torrefaction severity and performance of rubberwood and glicerina”, *Renewable Energy* 195, pp. 1341-1353.

Asociación Española de Normalización y Certificación (2009) UNE 15477:2009: *Fertilizantes – Determinación del contenido de potasio soluble en agua*. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación.

Asociación Española de Normalización y Certificación (2012) UNE 15960:2012: *Fertilizantes. Extracción del calcio total del magnesio total, del sodio total y del azufre total presente bajo la forma de sulfato*. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación

Asociación Española de Normalización y Certificación (2001) UNE-EN ISO 77318:2001: *Calidad del suelo. Determinación del nitrógeno total. Método Kjeldahl*. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación

Asociación Española de Normalización y Certificación (1997) UNE-EN ISO 12048:1997: *Fertilizantes sólidos y materiales calcáreos - Determinación del contenido de humedad – Método gravimétrico por secado a (105 +/- 2)°C*. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación

Asociación Española de Normalización y Certificación (2018) UNE-EN ISO 18125:2018: *Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico*. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación

Asociación Española de Normalización y Certificación (2017) UNE-EN ISO 18134-2:2017: *Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido en humedad. Método de secado en estufa. Parte 2: Humedad total. Método simplificado*. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación

Asociación Española de Normalización y Certificación (2022) UNE-CEN/TS 17776:2022 *Abonos orgánicos y órgano-minerales. Determinación del contenido de carbono orgánico total (COT) mediante combustión seca*. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación.

Arena, U. (2012) “Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review”, *Waste Management* 32, pp. 625-639.

Backer, M. y Gladen, A. (2023) “Impact of salt composition and temperature on low-temperature torrefaction of pine in molten nitrate salts”, *Energy* 263, 126044.

Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar, J. y Bhaskar, T. (2017) “Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk”, *Bioresource Technology* 237, pp. 57-63.

Blanco López, M.C., Blanco, C.G., Martínez-Alonso, A. y Tascón, J.M.D. (2002) “Composition of gases released during olive stones pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65, pp. 313-322.

Borrego, A. y Hernández, R. (2014) “Desarrollo de comunidades rurales y degradación de recursos forestales en la región Occidente de México”, *Economía informa*, 386.

Bueno, P.P. y Torres, L.M. (2013) Ficha técnica de sanidad vegetal. Ficha nº 095 La galeruca del olmo *Galerucella luteola*. Dirección General de Agricultura y Ganadería.

Cabello, G.M., Navas, S.J., Vázquez, I.M., Iranzo, A. y Pino, F.J. (2022) “Renewable médium-small projects in Spain: Past and present of microgrid development”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 165, 112622.



Cao, X., Luo, Q., Song, F., Liu, G., Chen, S., Li, Y., Li, X. y Lu, Y. (2023) "Effects of oxidative torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis products of hemicellulose in bamboo processing residues", *Industrial Crops & Products* 191, 115986.

Chen, T., Liu, R. y Scott, N.R. (2016) "Characterization of energy carriers obtained from the pyrolysis of white ash, switchgrass and corn stover – Biochar, syngas and bio-oil", *Fuel Processing Technology* 142, pp. 124-134.

Cherifi, H., Fatiha, B. y Salah, H. (2013) "Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons", *Applied Surface Science* 282, pp 52-59.

Coimbra, R.N., Paniagua, S., Escapa, C., Calvo, L.F. y Otero, M. (2015) "Combustion of primary and secondary pulp mill sludge and their respective blends with coals: A thermogravimetric assessment", *Renewable Energy* 83, pp 1050-1058.

Dafiqurrohmann, H., Safitri, K.A., Setyawan M.I.B., Surjosatyo, A. y Aziz, M. (2022) "Gasification of rice wastes toward green and sustainable energy production: A review", *Journal of Cleaner Production* 366, 132926.

Demirbas, A. (2003) "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science* 30, pp. 219-230.

Dong, K., Hu, Z., Xue, Y., Zhou, Y., Lei, T. y Cheng, Z. (2022) "Effect of torrefaction on thermal oxidative degradation kinetics of lignite using multi-distributed activation energy model", *Fuel* 324, 124488.

Durán-Romero, López, G., López, A.M., Beliaeva, T., Ferasso, M., Garonne, C. y Jones, P. (2020) "Bridging the gap between circular economy and climate change mitigation policies through eco-innovations and Quintuple Helix Model", *Technological Forecasting & Social Change* 160, 120246.

España (2013) "Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes", *Boletín Oficial del Estado*, 10 de julio de 2013, (164).

Gajera, B., Tyagi, U., Sarma, A.K. y Jha, M.K. (2022) "Impact of torrefaction on thermal behavior of Wheat Straw and Groundnut Stalk biomass: Kinetic and thermodynamic study", *Fuel Communications* 12, 100073.

Gañan, J., González, J.F., González-García, C.M., Cuerda-Correa, E.M. y Macías-García, A. (2006) "Determination of the energy potential of gases produced in the pyrolysis processes of the vegetal carbon manufacture industry", *Bioresource Technology* 97, pp. 711-720.

García, R., Campos, J., Cruz, J.A., Calderón, M.E., Raynal, M.E. y Buitrón, G. (2016) "Biosorption of Cd, Cr, Mn and Pb from aqueous solutions by *Bacillus sp.* strains isolated from industrial waste activate sludge", *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 19(1), pp. 5-14.

Gomes, J.C., Francisco, J.L., Davi, G., Floriani, S.L., Peralta Muniz, R.F. y Jorge Jose, H. (2022) "Torrefaction of low-value agro-industrial wastes using macro-TGA with GC-TCD/FID analysis: Physicochemical characterization, kinetic investigation, and evolution of non-condensable gases", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 166, 105607.

Gonzalez, J.M. (2005) *Introducción a la silvicultura general*. Universidad de León.

Han, J., Yu, D., Wu, J., Yu, X., Liu, F. y Xu, M. (2023) "Effects of torrefaction on ash-related issues during biomass combustion and co-combustion with coal. Part 2: Ash fouling behavior. *Fuel* 334, 126777.

Haykiri-Açma, H. (2003) "Combustion characteristics of different biomass materials", *Energy Conversion and Management* 44, pp. 155-162.

Ibarra-Cisneros, J.M. y Monroy-Ata, A. (2014) "Cuestionario para calcular la huella ecológica de estudiantes universitarios mexicanos y su aplicación en el campus Zaragoza de la universidad nacional", *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 17(2), pp. 147-154.



Jordá-Vilaplana, A., Carbonell-Verdú, A., Samper, M.D., Pop, A. y García-Sanoguera, D. (2017) "Development and characterization of a new natural fiber reinforced thermoplastic (NFRP) with Cortaderia selloana (Pampa Grass) short fibers, *Composites Science and Technology* 145, pp 1-9.

Junta de Castilla y León. *La madera en Castilla y León* (2006). Consejería de Medio Ambiente

Kumar, P., Subbarao, P.M.V., Kala, L.D. y Vijay, V.K. (2021) "Thermogravimetry and associated characteristics of pearl millet cob and eucalyptus biomass using differential thermal gravimetric analysis for thermochemical gasification", *Thermal Science and Engineering Progress* 26, 101104.

Larios, A. (2015) "Desarrollo y perspectivas de energía renovable en México", *Economía Informa*, 390.

Legaz, F., Serna, M.D., Ferrer, P., Cebolla, V. y Primo-Millo, E. 1995. Análisis foliar. En: Análisis de hojas, suelos y aguas para el diagnóstico nutricional de plantación de cítricos. Procedimiento de toma de muestras. Generalitat Valenciana, Consejería de agricultura, pesca y alimentación. Gráficas Fortuny S.L. 1-26. Valencia, España.

Lett, L.A. (2014) "Las amenazas globales, el reciclaje de residuos y el concepto de economía circular", *Revista Argentina de Microbiología*, 46(1), pp. 1-2.

Liu, S., Zhao, A., Liu, J., Yin, M., Huang, F. y Bi, D. (2022) "Insight into the ammonia torrefaction and pyrolysis system of cellulose: unraveling the evolution of chemical structure and nitrogen migration mechanism", *Revista de Química Energética* 78, pp. 135-147.

López-Rodríguez, F., Pérez, C., Cuadros, F. y Ruiz, A. (2009) "Spatial assessment of the bioenergy potential of forest residues in the western province of Spain, Cáceres", *Biomass and Bioenergy* 33, pp. 1358-1366.

Marquetti, A. y Mendoza, G. (2013) "Patrones de crecimiento y cambio técnico en la producción de un producto bueno y otro malo", *Investigación económica*, vol. LXXII, núm 284, pp 57-82.

Mathur, S., Gosnell, G., Sovacool, B.K., Furszyfer Del Rio, D.D., Griffiths, S., Bazilian, M. y Kim, J. (2022) "Industrial decarbonization via natural gas: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options", *Energy Research & Social Science* 90, 102638.

McKendry, P. (2002) "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", *Bioresource Technology* 83, pp. 37-46.

Meng, H., Wang, S., Chen, L., Wu, Z. y Zhao, J. (2015) "Thermal behavior and the evolution of char structure during co-pyrolysis of platanus wood blends with different rank coals from northern China", *Fuel* 158, pp. 602-611.

Midttun, A., Khanieva, M., Lia, M. y Wenner, E. (2022) "The greening of the European petroleum industry", *Energy Policy* 167, 112964.

Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico (2021) *Anuario de estadística forestal 2019*. Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico.

Mittal, A., Kurup (Krishnan), L. y Gupta, V.K. (2005) "Use of waste materials – Bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials B117*, pp. 171-178.

Molina-Martínez, J.R. y Rodríguez y Silva, F. (2009). *5º Congreso forestal español*. S.E.C.F. - Junta de Castilla y León.

Narayan, B. y Kumar, R. (2022) "Current technologies and future perspectives for the treatment of complex petroleum refinery wastewater: A review", *Tecnología Bioambiental* 355, 127263.

Neves, A., Policiano, C.A., Angelo, N. y de Souza, M.M. (2010) "Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat", *Journal of Molecular Structure* 982, pp. 62-65.



- Niu, X., Xu, Y. y Shen, L. (2022) "Effect of torrefaction on the evolution of carbon and nitrogen during chemical looping gasification of rapeseed cake", *Chemical Engineering Journal* 450, 138134.
- Niu, H. y Liu, N. (2015) "Thermal decomposition of pine branch; Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion", *Fuel* 160, pp. 339-345.
- Paniagua, S., Escudero, L., Escapa, C., Coimbra, R.N., Otero, M. y Calvo, L.F (2016) "Effect of waste organic amendments on *Populus sp* biomass production and thermal characteristics", *Renewable Energy* 94, pp. 167-174.
- Paniagua, S., Lebrero, R. y Muñoz, R. (2022) "Syngas biomethanation: Current state and future perspectives", *Bioresource Technology* 358, 127436.
- Paniagua, S., Reyes, S., Lima, F., Piplipenko, N. y Calvo, L.F. (2021) "Combustion of avocado crop residues: Effect of crop variety and nature of nutrients", *Fuel* 291, 119660.
- Pérez, A., Ruiz, B., Fuente, E., Calvo, L.F. y Paniagua, S. (2021) "Pyrolysis technology for *Cortaderia selloana* invasive species. Prospects in the biomass energy sector", *Renewable Energy* 169, pp.178-190.
- Pérez, D., Soler, M., Delgado, M. y Reigada, A. (2018) "Energy use and carbon footprint of the tomato production in heated multi-tunnel greenhouses in Almeria within an exporting agri-food system context", *Science of the Total Environment* 628-629, pp. 1627-1636.
- Phares, C.A., Amoakwah, E., Danquah, A., Afrifa, A., Beyaw, L.R. y Frimpong, K.A. (2022) "Biochar and NPK fertilizer co-applied with plant growth promoting bacteria (PGPB) enhanced maize grain yield and nutrient use efficiency of inorganic fertilizer", *Journal of Agriculture and Food Research* 10, 100434.
- Postawa, K., Fałtynowicz, H., Szczygieł J., Beran, E. y Kułazyński. (2022) "Analyzing the kinetics of waste plant biomass pyrolysis via thermogravimetry modeling and semi-statistical methods", *Bioresource technology* 344, 126181.
- Recalde, M.Y., Bouille, D.H. y Girardin, L.O. (2015) "Limitaciones para el desarrollo de energías renovables en Argentina", *Revista Problemas del Desarrollo*, 183 (46).
- Resnitzky, M.H., Grander, G., Ferreira, L. Del Rosario, E. (2021) "Innovation projects of packaging recycling to a circular economy", *Sustainable Operations and Computers* 2, pp. 115-121.
- Riaz, S., Oluwoye, I. y Al-Abdeli, Y.M. (2022) "Oxidative torrefaction of densified woody biomass: Performance, combustion kinetics and thermodynamics", *Renewable Energy* 199, pp. 908-918.
- Rodríguez, C. y Kruse, A. (2018) "Biobased functional carbon materials: Production, characterization and applications – A review", *Materials* 11, 1568.
- Romo, L., Guerrero, V.P. y Moya, F. (2012) Análisis de la producción científica española en energías renovables, sostenibilidad (Scopus, 2003-2009) y medio ambiente en el contexto mundial. *Investigación bibliotecológica*, Vol 27.
- Saadi, W., Rodríguez-Sánchez, S., Ruiz, B., Souissi-Najar, S., Ouederni, A. y Fuente, E. (2019) "Pyrolysis technologies for pomegranate (*Punica granatum L.*) peel wastes. Prospects in the bioenergy sector", *Renewable Energy* 136, pp. 373-382.
- Saha, N., Fillerup, E., Thomas, B., Pilgrim, C., Causer, T., Herren, D. y Klinger, J. (2022) "Improving bamboo's fuel and storage properties with a net energy export through torrefaction paired with catalytic oxidation", *Chemical Engineering Journal* 440, 135750.
- Sait, H.H., Hussain, A., Salema, A.A. y Ani, F.N. (2012) "Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis", *Bioresource Technology* 118, pp. 382-389.
- Sarenbo, S. (2009) "Wood ash dilemma-reduced quality due to poor combustion performance", *Biomass and Bioenergy* 33, pp 1212-1220.



Simon, C., Batchman, T. y Taylor, C. (2010) "Introduction to renewable energy: An interdisciplinary approach", *American Society for Engineering Education*.

Slopiecka, K., Bartocci, P. y Fantozzi, F. (2012) "Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis", *Applied Energy* 97, pp. 491-497.

Soria-Verdugo, A., Cano-Pleite, E., Panahi, A. y Ghoeniem A.F. (2022) "Kinetics mechanism of inert and oxidative torrefaction of biomass", *Energy Conversion and Management* 267, 115892.

Spanevello R.A., Suárez A.G. y Sarotti A.M. (2013) "Fuentes alternativas de materia prima", *Educación química*, 24 (Núm. extraord.1).

Tamayo, U., Vicente, M.A. y Izaguirre, J. (2012) "La gestión de residuos en la empresa: motivaciones para su implantación y mejoras asociadas", *Investigaciones Europeas de Dirección y Economía de la Empresa, Volumen 18*, pp. 216-227.

Teixeira, P., Lopes, H., Gulyurtlu, I. y Lapa, N. (2012) "Use of chemical fractionation to understand partitioning of biomass ash constituents during co-firing in fluidized bed combustion", *Fuel* 101, pp. 215-227.

Uzair Ayub, H.M., Ahmed, A., Lam, S.S., Lee, J., Show, P.L. y Park, Y. (2022) "Sustainable valorization of algae biomass via thermochemical processing route: An overview", *Bioresource Technology* 344, 126399.

Vakalis, S., Heimann, R., Talley A., Heimann. y Baratieri M. (2016) "Introduction to frictional pyrolysis (FP) – An alternative method for converting biomass to solid carbonaceous products", *Fuel* 175, pp. 49-56.

Villalbí, J.R., Graneroc, L. y Brugal, M.T. (2008) "Políticas de salud pública. Políticas frente a los riesgos cotidianos" Ballester, F. y Peiró, R. (eds.) *Gaceta sanitaria*. Agència de Salut Pública de Barcelona.

Wang, Z., Xie, K., Zhu, W., Zhang, L., Zhao, Z., Xu, L., Yang, J. y Shen, B. (2022) "Effects of oxygen deficient and flue gas torrefaction on the surface property and structural feature of typical agriculture waste: Rice husk", *Fuel* 327, 125211.

Wei, X., Huang, S., Wu, Y., Wu, S. y Yang, J. (2022) "A comprehensive study on torrefaction of penicillin mycelial residues: Analysis of product characteristics and conversion mechanisms of N", *Fuel* 330, 125703.

Wunder, S. (2001) "Poverty alleviation and tropical forest - What scope for synergies?", *World Development* Vol. 29, pp. 1817-1833.

Zang, C., Wang, M., Chen, W., Pétrissans, A., Pétrissans, M. y Ho, S. (2022) "A comparison of conventional and oxidative torrefaction of microalga *Nannochloropsis Oceanica* through energy efficiency analysis and life cycle assessment", *Journal of Cleaner Production* 369, 133236.





## 7. Anexos

### 7.1. Figuras

#### 7.1.1. Perfiles termogravimétricos de las muestras llevadas a diferentes temperaturas

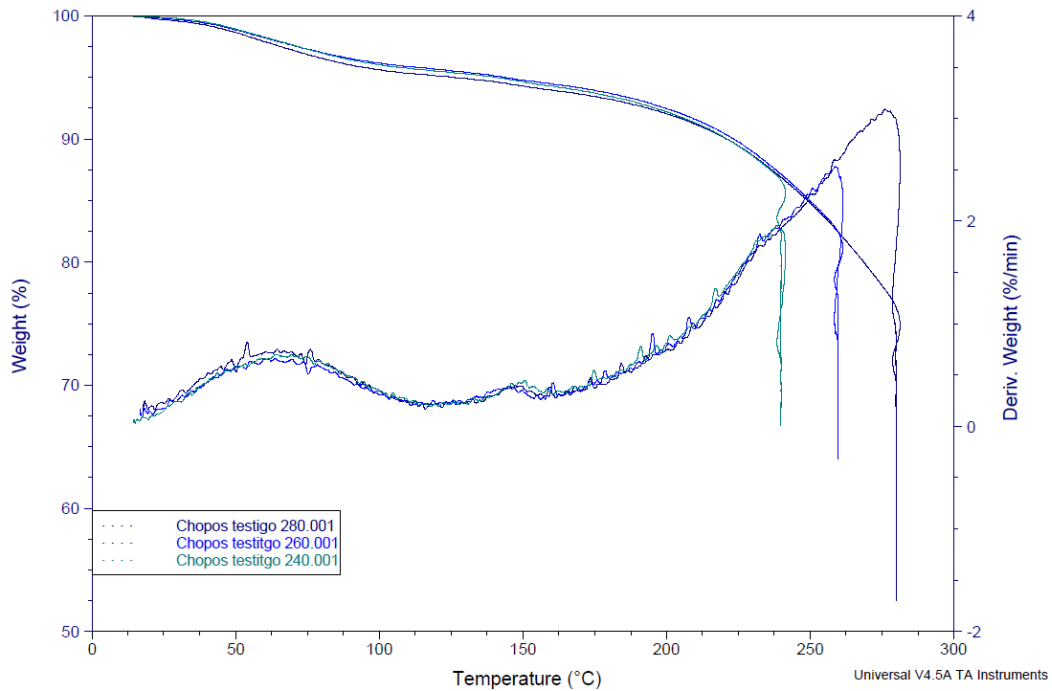


Figura A5. Perfiles termogravimétricos de las muestras testigo

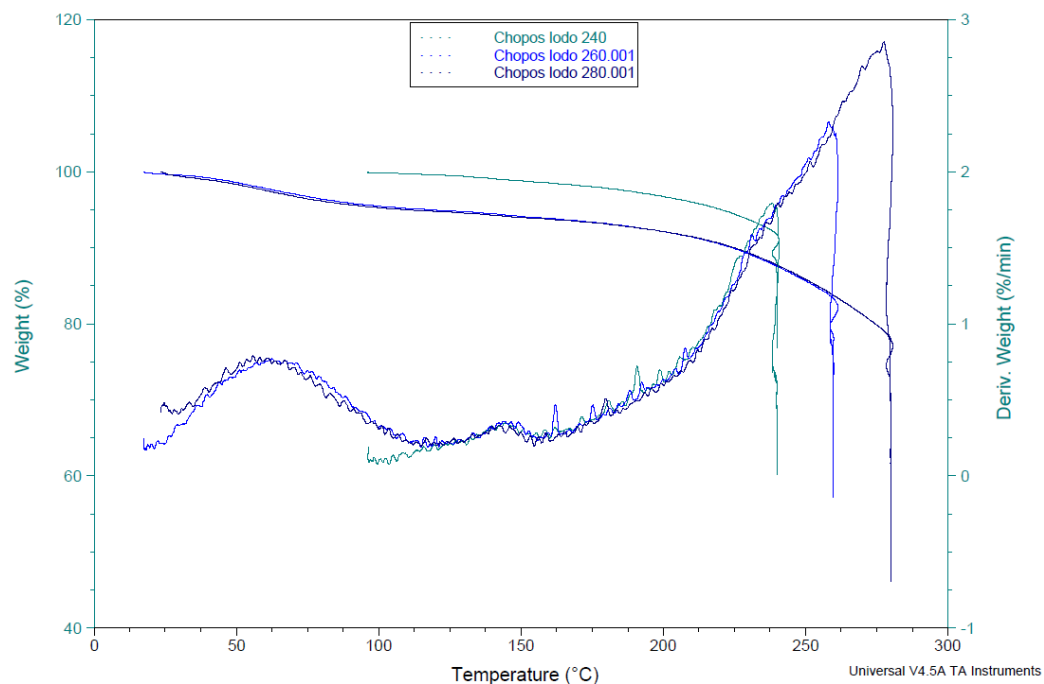


Figura A6. Perfiles termogravimétricos de las muestras fertilizadas con Iodo

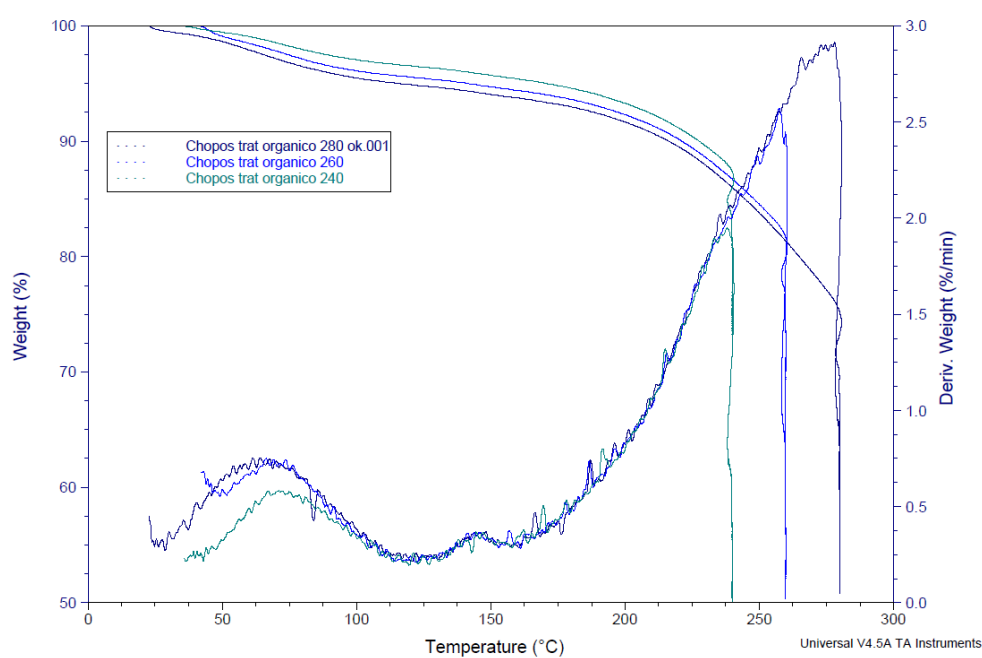


Figura A7. Perfiles termogravimétricos de las muestras fertilizadas con digerido

### 7.1.2. Termobalanza empleada para el análisis termogravimétrico

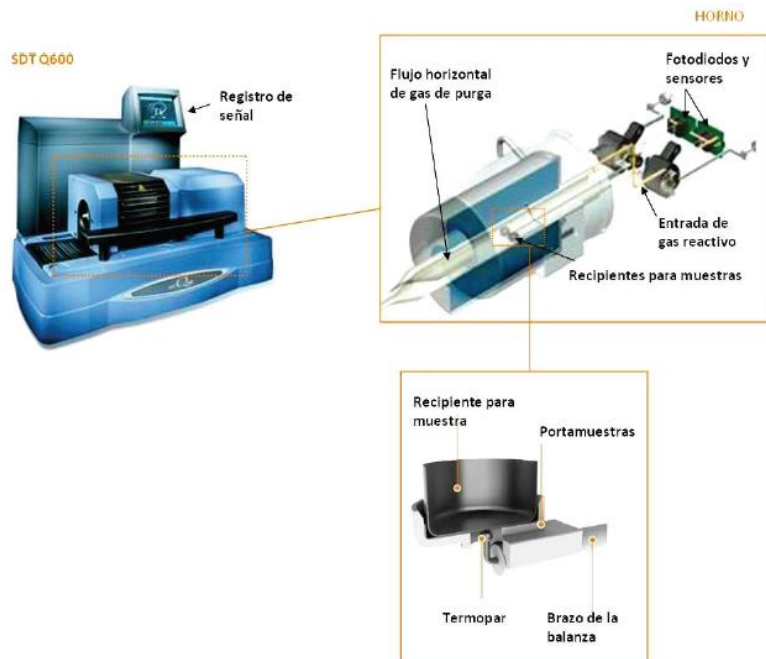


Figura A8. Esquema de la termobalanza empleada, TA Instruments SDT Q600.



## 7.2. Tablas

### 7.2.1. Tablas de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras llevadas a 240°C

**Tabla A4. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra testigo a 240°C**

Testigo 240°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	15,22	63,98	118,24	0,7027	4,44	95,56
Volátiles 1	118,24	150,61	160,32	0,45	1,3	94,26
Volátiles 2	160,32	240	240	1,956	8,54	85,72

**Tabla A5. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con lodo a 240°C**

Lodo 240°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	NM	NM	NM	NM	NM	NM
Volátiles 1	96,38	144,63	156,71	0,3528	1,03	98,62
Volátiles 2	156,71	240	240	1,795	7,91	91,06

Las letras NM de la primera curva de humedad de la ml significa que los datos no han sido medidos, puesto que se comenzaron a medir a 100°C sin esperar a que la caldera se enfriase por completo entre el análisis de una muestra y el siguiente debido a un fallo del operario, por eso mismo, en la figura se observa que la línea de tendencia de la ml comienza a verse con temperaturas más elevadas que el resto de las muestras.

**Tabla A6. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con digerido a 240°C**

Digerido 240°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	36,55	71,04	119,58	0,5825	3,45	96,54
Volátiles 1	119,58	144,64	157,81	0,3655	1,03	95,49
Volátiles 2	157,81	240	240	1,950	8,81	86,71

### 7.2.2. Tablas de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras llevadas a 260°C

**Tabla A7. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra testigo a 260°C**

Testigo 260°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	18,53	63,99	120,06	0,6586	4,33	95,57
Volátiles 1	120,06	145,29	156,5	0,3717	1,07	94,62
Volátiles 2	156,5	260	260	2,532	13,41	81,19

**Tabla A8. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con lodo a 260°C**

Lodo 260°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	17,58	62,46	121,33	0,7721	5,05	94,95
Volátiles 1	121,33	144,52	156,5	0,3596	0,98	93,96
Volátiles 2	165,5	260	260	2,327	11,54	82,43





**Tabla A9. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con digerido a 260°C**

Digerido 260°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	48,87	69,09	122,61	0,7425	4,49	95,52
Volátiles 1	122,61	146,05	153,44	0,365	0,9	94,60
Volátiles 2	153,44	260	260	2,564	13,65	80,96

7.2.3. Tablas de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras llevadas a 280°C

**Tabla A10. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra testigo a 280°C**

Testigo 280°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	17,87	64,47	115,98	0,7533	4,81	95,22
Volátiles 1	115,98	147,09	158,03	0,3857	1,16	94,04
Volátiles 2	158,03	280	280	3,079	19,14	71,89

**Tabla A11. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con lodo a 280°C**

Lodo 280°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	29,59	58,13	114,96	0,7806	5,09	94,92
Volátiles 1	114,96	143,25	154,46	0,3234	1,01	93,87
Volátiles 2	154,46	280	280	2,85	16,81	77,09

**Tabla A12. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra fertilizada con digerido a 280°C**

Digerido 280°C	To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
Humedad	25,91	64,25	123,22	0,7534	5,16	94,84
Volátiles 1	123,22	145,8	160,56	0,3633	1,09	93,69
Volátiles 2	160,56	280	280	2,902	19,44	71,31

7.2.4. Tablas de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras testigo, fertilizadas con lodo y fertilizadas con digerido

**Tabla A13. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras testigo**

Testigo		To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
240°C	Humedad	15,22	63,98	118,24	0,7027	4,44	95,56
	Volátiles 1	118,24	150,61	160,32	0,45	1,3	94,26
	Volátiles 2	160,32	240	240	1,956	8,54	85,72
260°C	Humedad	18,53	63,99	120,06	0,6586	4,33	95,57
	Volátiles 1	120,06	145,29	156,5	0,3717	1,07	94,62
	Volátiles 2	156,5	260	260	2,532	13,41	81,19
280°C	Humedad	17,87	64,47	115,98	0,7533	4,81	95,22
	Volátiles 1	115,98	147,09	158,03	0,3857	1,16	94,04
	Volátiles 2	158,03	280	280	3,079	19,14	71,89



**Tabla A14. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras fertilizadas con lodo**

Lodo		To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
240°C	Humedad	X	X	X	X	X	X
	Volátiles 1	96,38	144,63	156,71	0,3528	1,03	98,62
	Volátiles 2	156,71	240	240	1,795	7,91	91,06
260°C	Humedad	17,58	62,46	121,33	0,7721	5,05	94,95
	Volátiles 1	121,33	144,52	156,5	0,3596	0,98	93,96
	Volátiles 2	165,5	260	260	2,327	11,54	82,43
280°C	Humedad	29,59	58,13	114,96	0,7806	5,09	94,92
	Volátiles 1	114,96	143,25	154,46	0,3234	1,01	93,87
	Volátiles 2	154,46	280	280	2,85	16,81	77,09

**Tabla A15. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras fertilizadas con digerido**

Digerido		To (°C)	T máx (°C)	Tf (°C)	DTG máx (%masa/tiempo)	Área pico (°C·%masa/tiempo)	Masa final (%)
240°C	Humedad	36,55	71,04	119,58	0,5825	3,45	96,54
	Volátiles 1	119,58	144,64	157,81	0,3655	1,03	95,49
	Volátiles 2	157,81	240	240	1,95	8,81	86,71
260°C	Humedad	48,87	69,09	122,61	0,7425	4,49	95,52
	Volátiles 1	122,61	146,05	153,44	0,365	0,9	94,6
	Volátiles 2	153,44	260	260	2,564	13,65	80,96
280°C	Humedad	25,91	64,25	123,22	0,7534	5,16	94,84
	Volátiles 1	123,22	145,8	160,56	0,3633	1,09	93,69
	Volátiles 2	160,56	280	280	2,902	19,44	71,31

7.2.5. Tabla de la composición de los fertilizantes de lodo y digerido

**Tabla A16. Composición de los fertilizantes en porcentaje en peso de materia seca**

	Lodo	Digerido
Humedad (%)	79,6	95
Nitrógeno total (g/kg)	25,5	41
Materia orgánica (%)	52,66	60,7
Carbono orgánico (%)	23,57	27
Fósforo total (mg/kg)	9,382	22
K (mg/kg)	28,796	8
Na (mg/kg)	4,062	900
Ca (mg/kg)	2,549	45,1
Mg (mg/kg)	674	445
Cr (mg/kg)	24,8	126
Ni (mg/kg)	8,4	53
Pb (mg/kg)	4,3	3,7
Cd (ppb)	346	250
Hg (ppb)	< 100	< 100