

## DETERMINATION OF MOISTURE CONTENT, PROXIMATE AND LIGNOCELLULOSIC ANALYSIS OF BIOMASS BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Saldarriaga, J. F.; Pablos, A.; Amutio, M.; Aguado, R.; Olazar, M.

Universidad del País Vasco

The use of vegetable biomass as fuel requires, the determination of physicochemical parameters such as moisture content, volatile matter, fixed carbon and ash, and the content of the three constituents natural polymers (hemicellulose, cellulose and lignin), which condition degradation kinetics. Usually these tests are done on different computers. This paper proposes the use of thermogravimetric analysis for the determination of all of them, for what has developed a methodology that combines a pre-drying, controlled degradation in inert atmosphere of the volatile and fixed carbon burning the determination of the ash content. The data obtained during the pyrolysis stage is treated using an algorithm developed specifically for this work, which allows determination of content of each of the natural polymers as well as kinetic parameters that control the thermal degradation of the sample. Have been used eight types of lignocellulosic biomass energy that can be valued by combustion: *Cytisus multiflorus*, *Acacia dealbata*, *Eucalyptus plantatio*, *Juglans regia*, *Olea europaea*, *Pteridium aquilinum* and *Miscanthus sinensis*. This tool is then integrated into a rigorous model that allows the prediction of combustion behavior of different forms of plant biomass.

**Keywords:** *Cellulose; Hemicellulose; Lignin; Biofuel; Combustion; Biomass*

## DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD, ANÁLISIS INMEDIATO Y LIGNOCELULÓSICO DE BIOMASA VEGETAL MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El empleo de biomasa vegetal como combustible requiere, la determinación de parámetros fisicoquímicos, como contenido de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas, y el contenido de los tres polímeros naturales constituyentes (hemicelulosa, celulosa y lignina), que condicionan la cinética de degradación. Estos análisis se realizan en equipos diferentes. En este trabajo se propone el uso del análisis termogravimétrico como determinación de todos ellos, para lo que se ha desarrollado una metodología que combina una fase previa de secado, degradación controlada en atmósfera inerte de la parte volátil y combustión del carbono fijo para la determinación del contenido de cenizas. Los datos obtenidos durante la etapa de pirólisis se tratan mediante un algoritmo desarrollado específicamente para este trabajo, que permite la determinación del contenido de cada uno de los polímeros naturales así como los parámetros cinéticos que controlan la degradación térmica de la muestra. Se han empleado ocho tipos de biomasa lignocelulósica susceptibles de ser valorizadas energéticamente por combustión: *Cytisus multiflorus*, *Acacia dealbata*, *Eucalyptus plantatio*, *Juglans regia*, *Olea europaea*, *Pteridium aquilinum* y *Miscanthus sinensis*. Esta herramienta posteriormente se integrará en un modelo riguroso que permita la predicción del comportamiento en la combustión de distintas formas de biomasa vegetal.

**Palabras clave:** *Celulosa; Hemicelulosa; Lignina; Biocombustible; Combustion*

Correspondencia: [juanfelorza@gmail.com](mailto:juanfelorza@gmail.com)

## 1. Introducción

Actualmente la biomasa tiene un elevado interés como fuente de energía renovable en el contexto del cambio climático y mitigación de impactos, siendo una de las mayores fuentes de energía hoy en día, contribuyendo aproximadamente con el 14% del consumo mundial en comparación al 12% de carbón y 15% de gases (Huang et al. 2011; Shen et al. 2009). Ofrece beneficios ambientales, como la fácil disponibilidad de materia prima incluyendo los residuos de agricultura, forestales y desechos. Cada vez hay más interés en el desarrollo eficiente de las tecnologías de conversión térmica de biomasa a nivel mundial con el fin de combatir el calentamiento global y proveer soluciones para la actual crisis energética (Huang et al. 2011; Shen et al. 2009).

Para el empleo de la biomasa como combustible se requiere la determinación de parámetros fisicoquímicos, como contenido de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas, y el contenido de los tres polímeros naturales constituyentes (hemicelulosa, celulosa y lignina), que condicionan la cinética de degradación. Estos polímeros pueden descomponerse en un rango de temperatura de 225-325, 305-375 y 250-500 °C, respectivamente (White, Catallo, and Legendre 2011; Carrier et al. 2011). De igual manera se ha determinado que la reactividad de la celulosa es muy superior a la de la lignina, lo que hace que a mayor cantidad de celulosa, se produzcan más volátiles (Shen et al. 2009; Carrier et al. 2011). Esto lleva a que cuanto mayor sea la cantidad de lignina, mayor será la cantidad de char o residuo carbonoso producido, debido a que hay una menor degradación térmica.

El contenido lignocelulósico y el análisis inmediato de ocho tipos de biomasa de acuerdo a la literatura se presentan en la tabla 1, en la cual se observa que el *juglans regia*, *olea europea* y *acacia dealbata* presentan más cantidad de lignina con respecto a la hemicelulosa y celulosa que las demás biomásas. De igual manera se observa que todas las biomásas a excepción de la *juglans regia* presentan alto porcentaje de materia volátil, haciendo que estas tengan alta probabilidad de ser aprovechadas para la producción de biocombustibles.

**Tabla 1: Composición lignocelulósica y análisis inmediato de diferentes tipos de biomásas de acuerdo a la literatura**

Biomásas	CH	MV	CF	Cen	HC	C	L	Ref.
<i>Cytisus multiflorus</i>	9,20	80,00	10,30	0,40	20,00	41,00	39,00	(Amutio et al. 2013)
<i>Acacia dealbata</i>	9,30	81,60	8,10	0,40	16,00	37,00	47,00	(Amutio et al. 2013)
<i>Eucalyptus plantatio</i>	12,00	68,70	15,10	4,20	15,40	52,70	31,90	(Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2012; Parikh, Channiwala, and Ghosal 2005)
<i>Pterospartum tridentatum</i>	9,30	78,10	11,30	1,20	17,00	39,00	44,00	(Amutio et al. 2013)
<i>Juglans regia</i>	6,80	55,30	35,30	2,60	26,60	28,10	45,30	(Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2012; Parikh, Channiwala, and Ghosal 2005)
<i>Olea europaea</i>	6,10	72,30	18,70	2,90	24,60	25,00	50,40	(Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2012; Parikh, Channiwala, and Ghosal 2005)
<i>Pteridium aquilinum</i>	12,30	79,00	17,05	4,10	25,00	34,00	37,00	(Carrier et al. 2011; Garcia et al. 2012)

Biomosas	CH	MV	CF	Cen	HC	C	L	Ref.
<i>Miscanthus sinensis</i>	11,40	71,90	14,00	2,70	21,53	41,41	21,79	(Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2012; Parikh, Channiwala, and Ghosal 2005)

CH contenido de humedad, MV, materia volátil; CF, carbono fijo; Cen, cenizas; HC, hemicelulosa, C, celulosa; L, lignina

La biomasa ofrece ventajas importantes como materia prima para la combustión, debido a la alta volatilidad del combustible y la alta reactividad tanto del combustible como del char resultante. Técnicas de gravimetría isotérmico y no isotérmicos por lo general han sido utilizados para investigar la reactividad de los materiales carbonosos (Demirbas 2004; Saidur et al. 2011). Junto a estas técnicas, se han evaluado las propiedades físicas y químicas, generándose una variedad de correlaciones que predicen las condiciones óptimas para que estas biomosas puedan ser aplicadas como biocombustibles. Es así como Saidur et al. (2011), evaluó una serie de correlaciones con el fin de predecir el poder calorífico a partir del análisis inmediato. De igual manera Saldarriaga et al. (2012), propusieron una herramienta que permitiera el cálculo a partir de un análisis rápido del poder calorífico a partir del análisis inmediato.

Este trabajo tiene como objetivo diseñar una herramienta versátil y fiable para calcular, a partir de un análisis sencillo y rápido como es un termograma, propiedades relacionadas con la calidad de biocombustibles sólidos, tales como la composición lignocelulósica, contenido de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. Esta herramienta posteriormente será integrada a un modelo riguroso, que permitirá la predicción del comportamiento de combustión de biomasa alternativa de una planta de residuos.

## 2. Metodología

Ocho tipos diferentes de biomosas fueron identificados y caracterizados: (1) *Cytisus multiflorus* (giesta), (2) *Acacia dealbata* (acacia), (3) *Eucalyptus plantatio* (eucalipto), (4) *Pterospartum tridentatum* (carqueja), (5) *Juglans regia* (nogal), (6) *Olea europaea* (olivo), (7) *Pteridium aquilinum* (helecho), (8) *Miscanthus sinensis* (miscanthus). Cada muestra fue analizada por medio de TGA Q500IF de TA Instrument, el cual es representado en la Figura 1.

La metodología del análisis termogravimétrico que se implementó permitió a partir de un solo corrido poder determinar el contenido de humedad, materia volátil, carbón fijo, cenizas, así como una adecuada separación de los picos correspondientes a la degradación de los tres polímeros naturales constituyentes (hemicelulosa, celulosa y lignina). El diagrama de flujo es presentado en la Figura 2.

Figura 1: Curva DTG obtenida de la prueba realizada en la rampa de 15 °C/min

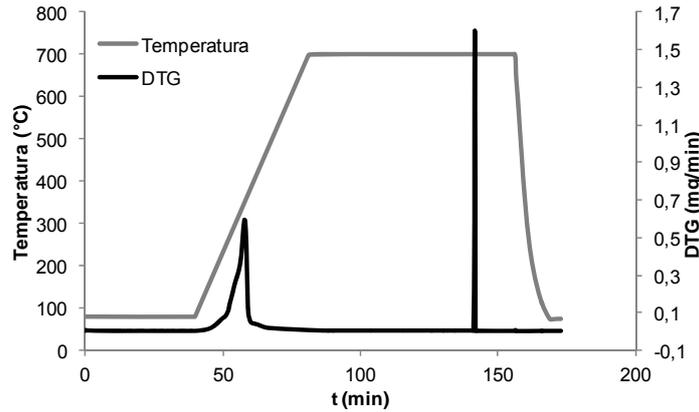
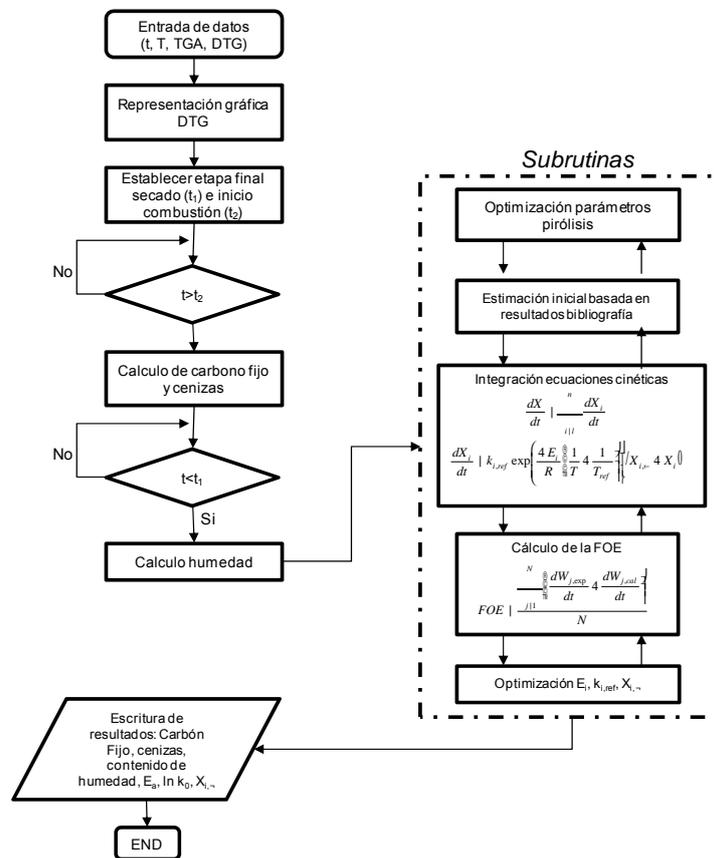


Figura 2: Diagrama de flujo de la herramienta utilizada para el procesamiento de los datos



### 3. Resultados

Los datos sobre composición química han sido reportados por muchos autores, evidenciando algunas similitudes o diferencias en las características químicas comunes para diferentes biomásas, en la Tabla 2 se puede observar los resultados de carbono fijo, material volátil, cenizas y contenido de humedad de los 8 tipos de biomásas, en la cual se puede ver alto contenido de ceniza para el helecho, resultados muy similares a los obtenidos por otros autores (Demirbas 2009; Raveendran, Ganesh, and Khilar 1995), para la acacia, giesta, carqueja y eucalipto se obtienen

resultados similares a los obtenidos por Amutio et al. (2013). En cuanto al contenido de materia volátil obtenido tanto para miscanthus como el olivo son similares a los obtenidos en otros estudios (Garcia et al. 2012; Parikh, Channiwala, and Ghosal 2005).

**Tabla 2: Propiedades químicas de las biomásas seleccionadas.**

Propiedad	Acacia	Giesta	Carqueja	Eucalipto	Nuez	Helecho	Olivo	Miscanthus
Humedad (wt%)	5,19	2,57	3,67	3,29	7,40	8,20	6,45	8,09
Materia Volátil (wt%)	83,31	91,93	84,39	88,24	72,85	62,67	67,55	76,58
Carbón Fijo (wt%)	9,14	4,07	10,29	6,72	19,52	20,28	25,45	11,28
Cenizas (wt%)	2,37	1,43	1,65	1,75	0,23	8,84	0,55	4,05

Con el fin de comparar los resultados se procedió a tomar datos de la literatura y realizar un diagrama ternario, evaluando el contenido de cenizas, carbono fijo y materia volátil (Parikh, Channiwala, and Ghosal 2005), en la Figura 3 se puede observar tanto las biomásas de la literatura como las analizadas en este trabajo (resaltadas en negro) de las cuales la mayoría de biomásas contiene una alta cantidad materia volátil (entre el 30% y 90%), y de las analizadas en este trabajo todas presentan contenido mayores al 60%, porcentajes de carbono menores al 25%. Para el contenido de cenizas se puede observar que todas las biomásas presentan contenidos menores de 2% con excepción del helecho que presenta un contenido de 8,84%.

**Figura 3: Diagrama ternario de la composición de materia volátil, carbono fijo y cenizas de los diferentes tipos de biomasa**

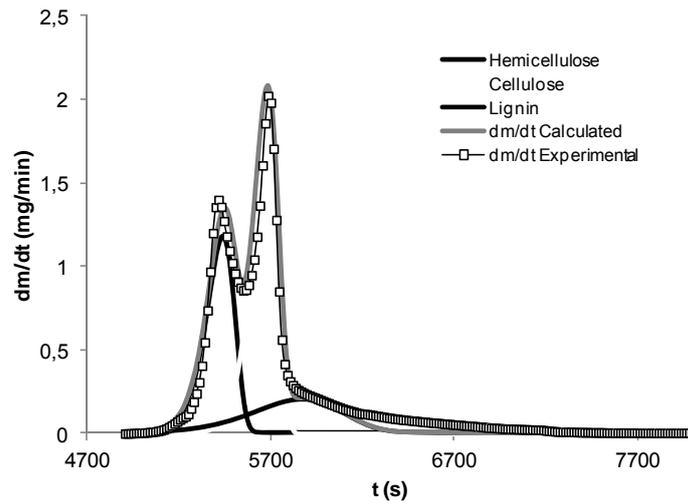
1. acacia, 2. eucalipto, 3. nogal, 4. olivo, 5. giesta, 6. carqueja, 7. helecho, 8. miscanthus

Generalmente, en los esquemas cinéticos de etapas múltiples, se considera que el proceso de pirólisis es la suma de tres reacciones independientes que ocurren en paralelo, sin ninguna interacción entre ellas, correspondientes a la degradación de la

hemicelulosa, celulosa y lignina. Aunque hay interacciones significativas entre la degradación de los tres componentes, el análisis termogravimétrico muestra tres picos distintos que corresponden a la identificación de cada compuesto degradado.

En la Figura 4 se muestra la deconvolución del olivo, en la que se observa que hay un pico principal asociado con la celulosa, otro a la izquierda asociado con la hemicelulosa y uno muy pequeño a la derecha asociado con la descomposición de la lignina.

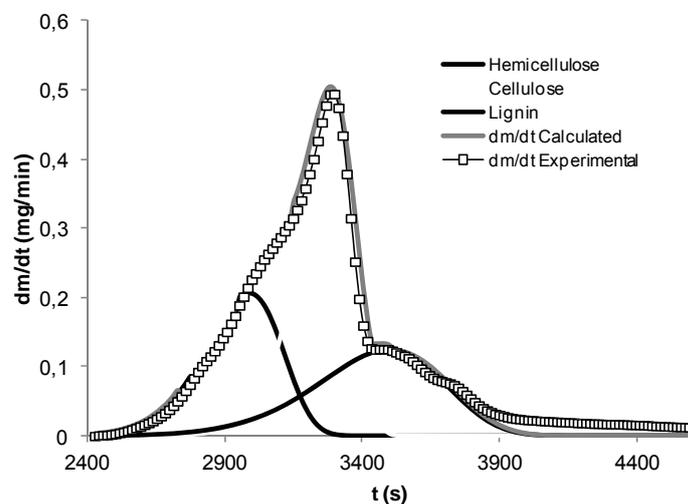
**Figura 4: Ajuste por deconvolución de los tres componentes del olivo.**



Para las tres curvas obtenidas (hemicelulosa, celulosa y lignina) de las 8 biomásas, se puede concluir que en el caso del miscanthus y olivo la degradación de los tres componentes se da primero para la lignina y hemicelulosa y dos minutos más tarde comienza a degradarse la celulosa. Sin embargo, la lignina no se degrada completamente en todas las biomásas hasta alcanzar altas temperaturas.

En el caso de la carqueja, acacia, giesta, eucalipto, helecho y nuez, los tres componentes comienzan su degradación al mismo tiempo, en el cual el primer componente en degradarse completamente es la hemicelulosa, seguida por la celulosa y la lignina que no se degrada sino hasta alcanzar altas temperaturas (Figura 5).

**Figura 5: Ajuste por deconvolución de los tres componentes de la carqueja**



En la Tabla 3 se muestra las medidas del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina de los ocho tipos de biomásas, en la que se observa que la acacia, giesta y eucalipto presentan altos contenido de celulosa (mayor al 50%), que permite la formación de compuestos volátiles lo cual le confiere condiciones adecuadas para la combustión de biomasa. El contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de eucalipto, carqueja, olivo, miscanthus y helecho son muy similares a los reportados por otros autores (Vassilev et al. 2012; Carrier et al. 2011; Amutio et al. 2013).

**Tabla 3: Contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina**

Biomasa	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
Acacia	8,47	62,55	21,40
Giesta	19,63	50,54	25,80
Carqueja	23,71	37,35	33,60
Eucalipto	20,69	52,74	21,51
Nuez	21,05	39,11	32,20
Helecho	9,67	31,22	42,06
Olivo	10,10	22,05	60,85
Miscanthus	24,71	38,54	24,60

La Tabla 4 muestra los valores de energía de activación ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial ( $k_0$ ) correspondientes a las tres reacciones en paralelo para la degradación de la hemicelulosa, celulosa y lignina de las ocho biomásas tratadas.

**Tabla 4: Factores pre-exponenciales y energía de activación**

Biomásas	Valor calculado	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
Acacia	$\ln k_0$ ( $s^{-1}$ ):	23,72	12,79	-1,20
	$E_a$ (kJ/mol):	119,85	86,76	36,06
Giesta	$\ln k_0$ ( $s^{-1}$ ):	11,60	20,18	-6,11
	$E_a$ (kJ/mol):	73,84	123,09	10,00
Carqueja	$\ln k_0$ ( $s^{-1}$ ):	9,50	19,51	1,45
	$E_a$ (kJ/mol):	63,54	120,68	43,12
Eucalipto	$\ln k_0$ ( $s^{-1}$ ):	18,62	21,35	-4,04
	$E_a$ (kJ/mol):	103,93	129,97	21,75
Nuez	$\ln k_0$ ( $s^{-1}$ ):	19,09	25,66	1,03
	$E_a$ (kJ/mol):	107,83	153,46	39,84
Helecho	$\ln k_0$ ( $s^{-1}$ ):	13,20	15,01	-0,14
	$E_a$ (kJ/mol):	76,18	94,77	34,37
Olivo	$\ln k_0$ ( $s^{-1}$ ):	20,32	21,78	30,25
	$E_a$ (kJ/mol):	108,43	118,82	172,89
Miscanthus	$\ln k_0$ ( $s^{-1}$ ):	14,37	17,72	-5,06

Biomosas	Valor calculado	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
	$E_a$ (kJ/mol):	85,01	111,13	17,85

En la Figura 6 se puede observar que los resultados obtenidos en la deconvolución de las diferentes biomosas, debido a que existe una alta relación entre la biomasa tratada y los que se encuentran en la literatura. por otro lado, (Vassilev et al. 2012) hizo una clasificación en seis grupos diferentes acorde a la composición, denotados por CHL, HCL, HLC, LHC, LCH y CLH. Cada punto en el sector dado se caracteriza por las cantidades consecutivas decrecientes de los tres componentes. Por ejemplo, en el sector CHL, las concentraciones varían siguiendo el orden estructural celulosa>hemicelulosa>lignina. Por tanto se puede observar que la mayoría de biomosas estudiadas pertenecen al grupo CLH, a excepción del miscanthus de tipo CHL y la carqueja y el olivo, ambas pertenecientes al grupo LCH. En la Figura 4 se han incluido a modo de referencia los valores recopilados por (Vassilev et al. 2012).

**Figura 6: Diagrama ternario de la composición de hemicelulosa, celulosa y lignina de los diferentes tipos de biomasa**

1. acacia, 2. eucalipto, 3. nogal, 4. olivo, 5. giesta, 6. carqueja, 7. helecho, 8. miscanthus

#### 4. Conclusiones

El análisis por TGA permite un mejor estudio de la materia prima, con una rampa de calentamiento óptima para realizar la degradación suficiente de los tres componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina) con una etapa anterior de secado, la cual permite la pérdida de humedad, permitiendo unas mejores condiciones de combustión. Además, las altas temperaturas con un periodo isotérmico óptimo permite la degradación del contenido de lignina y luego pasa por una etapa de oxidación a altas temperaturas para favorecer la combustión del char formado por el proceso de pirolisis.

Esta herramienta permite realizar el análisis lignocelulósico de manera fiable a partir de un análisis en termobalanza. Esto puede ser de particular interés en el contexto de

un equipo más sofisticado y caro para la medida experimental como es el análisis de hemicelulosa, celulosa y lignina, además de materia volátil, carbono fijo y cenizas.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el soporte financiero del Ministerio de Ciencia y Tecnología del Gobierno de España (Proyecto CTQ 2010-16133). Juan Saldarriaga agradece al Departamento de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias (Colombia) por la beca doctoral.

## Referencias

- Amutio, M., G. Lopez, J. Alvarez, R. Moreira, G. Duarte, J. Nunes, M. Olazar, and J. Bilbao, 2013, Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project, *Bioresource technology* 129, 512-518.
- Carrier, M., A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.-M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, and C. Aymonier, 2011, Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass & Bioenergy* 35, 298-307.
- Demirbas, A., 2004, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 30, 219-230.
- Demirbas, A., 2009, Biorefineries: Current activities and future developments, *Energy Conversion and Management* 50, 2782-2801.
- Garcia, R., C. Pizarro, A. G. Lavin, and J. L. Bueno, 2012, Characterization of Spanish biomass wastes for energy use, *Bioresource Technology* 103, 249-258.
- Huang, Y. F., W. H. Kuan, P. T. Chiueh, and S. L. Lo, 2011, A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis, *Bioresource Technology* 102, 9241-9246.
- Parikh, J., S. A. Channiwala, and G. K. Ghosal, 2005, A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel* 84, 487-494.
- Raveendran, K., A. Ganesh, and K. C. Khilar, 1995, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel* 74, 1812-1822.
- Saidur, R., E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, M. S. Hossain, and S. Mekhilef, 2011, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15, 2262-2289.
- Saldarriaga, J. F., A. Pablos, M. Amutio, R. Aguado, and M. Olazar, 2012, Validation of experimental correlations for calculating HHV from proximate analysis of biomass materials, *ANQUE International Congress of Chemical Engineering "Innovating for the future"* Sevilla, España).
- Shen, D. K., S. Gu, K. H. Luo, A. V. Bridgwater, and M. X. Fang, 2009, Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, *Fuel* 88, 1024-1030.
- Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, 2010, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel* 89, 913-933.
- Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan, 2012, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel* 94, 1-33.

White, J. E., W. J. Catalo, and B. L. Legendre, 2011, Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 1-33.