

# Combustión de Biomasa

Caracterización de la biomasa y sus cenizas

---

Prof. Dr. Waldir Bizzo<sup>1</sup>

Prof. Dr. Ing. Gabriel Pena<sup>2</sup>

1. [bizzo@fem.unicamp.br](mailto:bizzo@fem.unicamp.br) - Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica
2. [gabpena@fing.edu.uy](mailto:gabpena@fing.edu.uy) - Instituto de Ingeniería Mecánica y Producción Industrial - Facultad de Ingeniería - UdelaR

Setiembre / Octubre 2024



FACULTAD DE  
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

## Esquema de la presentación



1. Caracterización
2. Composición estructural
3. Humedad
4. Composición próxima
5. Composición elemental
6. Poder calorífico
7. Análisis térmicos
8. Cenizas (problemas asociados)
9. Composición de las cenizas
10. Fusión de las cenizas

# Caracterización



# Caracterización

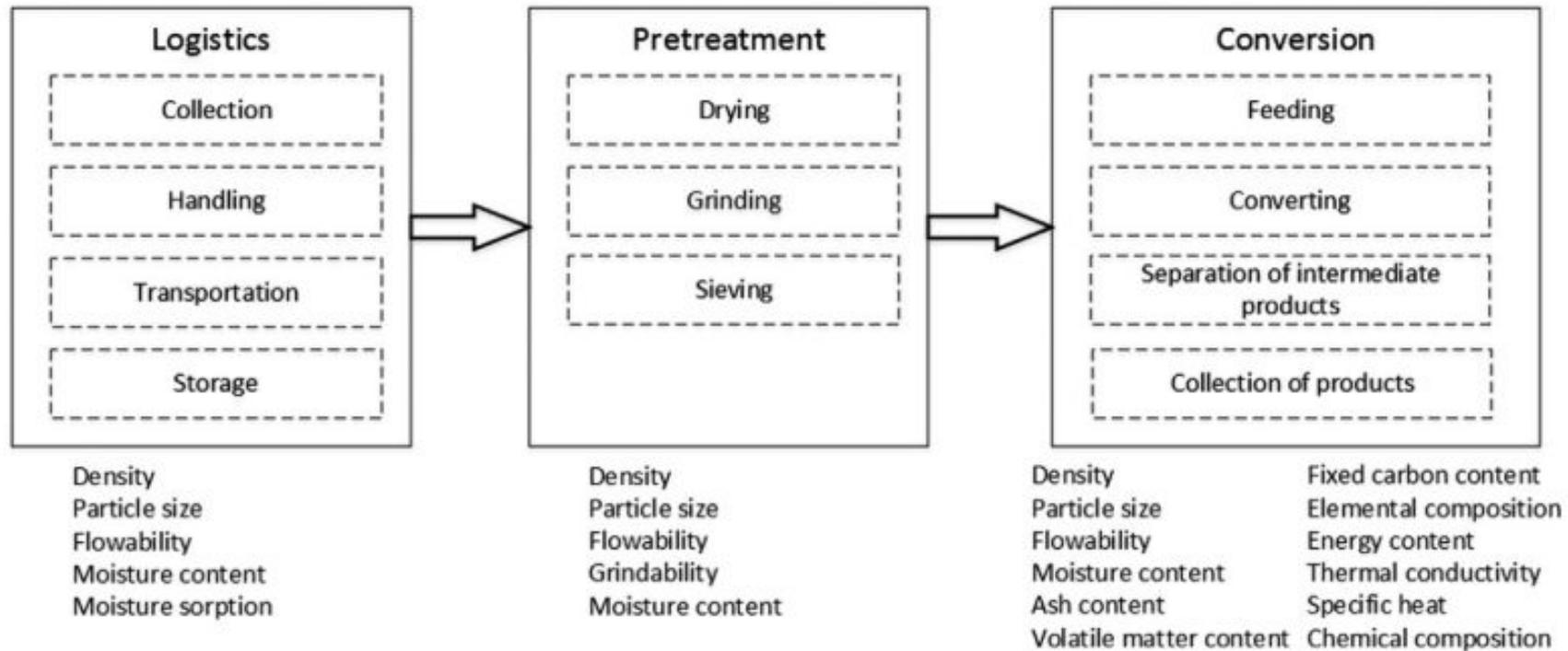
## Para qué realizar análisis?

Las características y calidad de la biomasa como combustible pueden variar en un amplio rango, **especialmente los componentes de las cenizas**. La variabilidad depende del **tipo de biomasa** (especie o parte de la planta), del **proceso y condiciones** de crecimiento (horas de luz solar, clima, época del año, tipo de suelo, pH, nutrientes, etc.), **edad de la planta, fertilizantes y pesticidas utilizados, momento y técnica de cosecha**, así como condiciones de **transporte, almacenamiento** y de la tecnología de **pre-tratamiento** que se le aplique.

En este contexto, para evaluar un combustible sólido, el **primer y más importante paso es realizar una caracterización detallada del mismo y de sus cenizas**. De esta manera son determinadas las propiedades y calidad de la biomasa como combustible, así como sus potenciales aplicaciones y los problemas tecnológicos y ambientales que puede tener asociados.

# Caracterización

Para qué realizar análisis?



# Caracterización

## Principales características de interés

- Contenido de humedad;
- Composición elemental (C, H, O, N y S);
- Composición próxima o inmediata (contenido de materia volátil, carbono fijo y cenizas);
- Composición estructural (celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos);
- Poder calorífico;
- Degradación térmica (en atmósfera inerte y oxidante):
  - TGA;
  - DSC o DTA;
- Características de las cenizas:
  - Composición elemental (MEB/EDS y XRF);
  - Composición en fases minerales (XRD);
  - Temperaturas de fusión de cenizas;
  - Análisis térmicos (TGA/DSC);



# Caracterización

## Principales características de interés

- Propiedades físicas:
  - Tamaño de partículas (distribución granulométrica);
  - Densidad (aparente y de lecho);
  - Molienda
  - Fluidez
- Propiedades térmicas;
  - Conductividad térmica;
  - Capacidad calorífica;



# Composición estructural

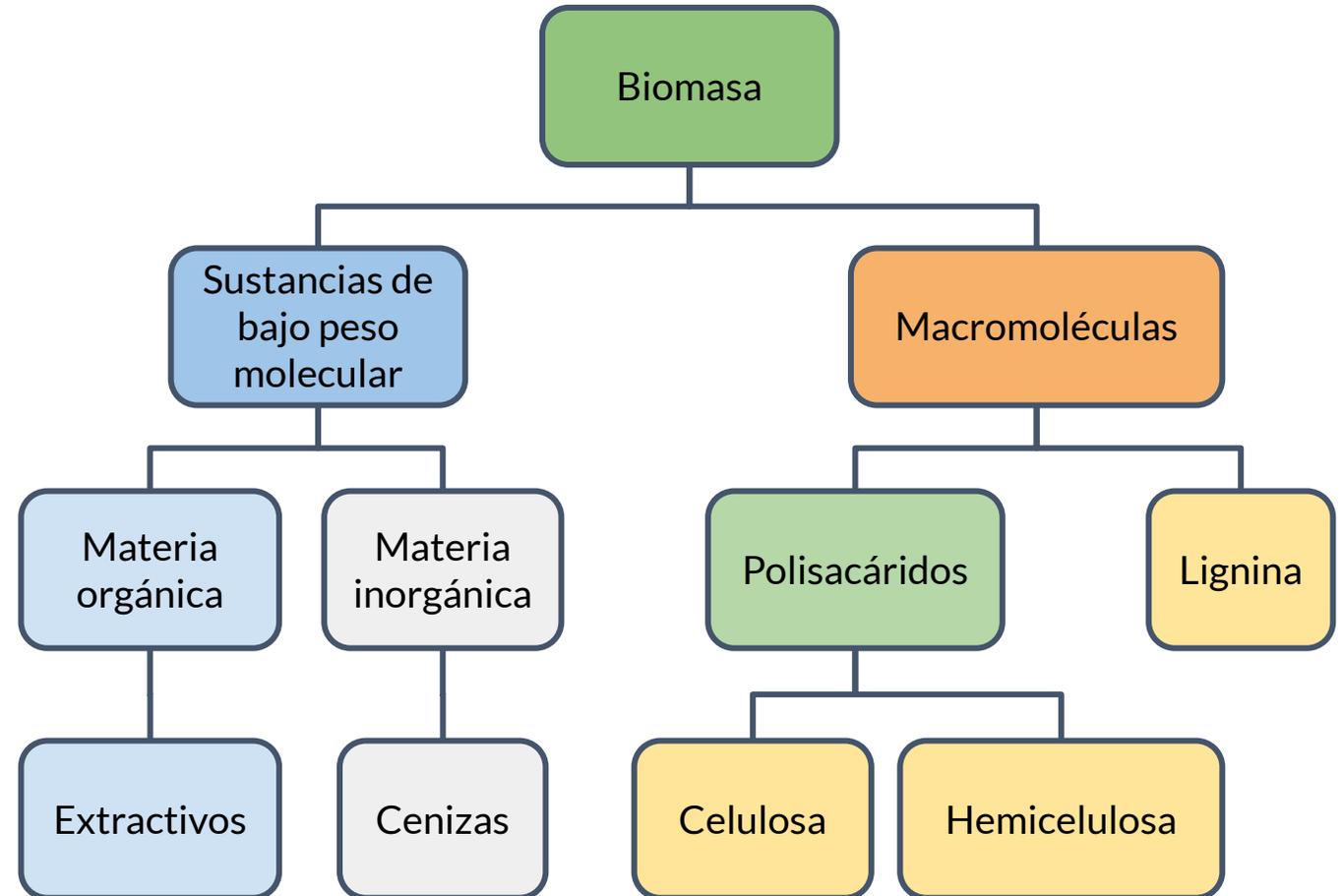


# Composición estructural

## Composición estructural:

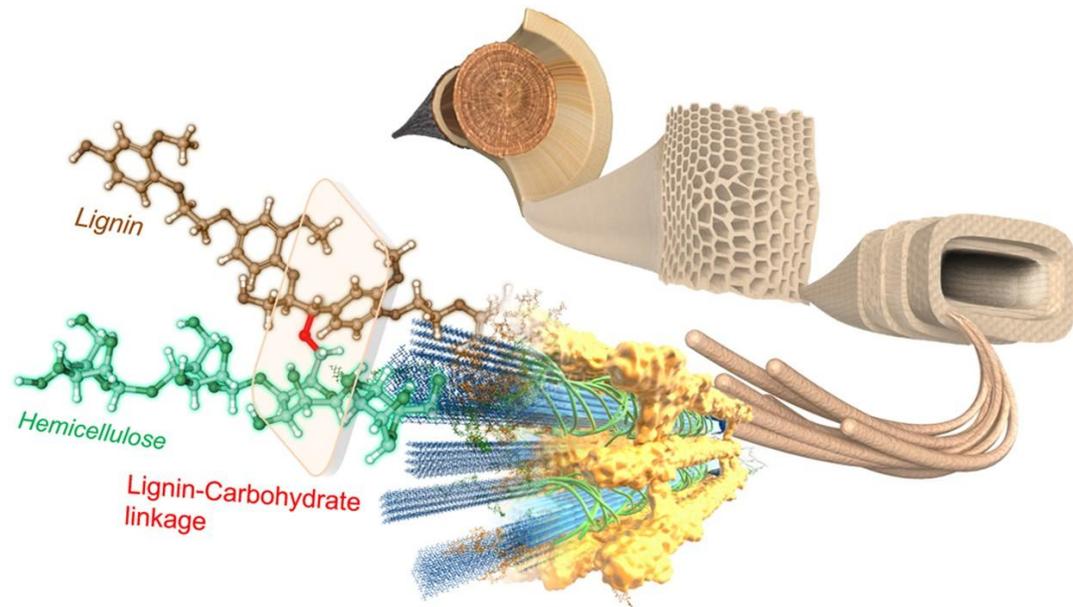
La mayor parte de la biomasa es **lignocelulósica**, donde la **celulosa**, **hemicelulosa** y **lignina** son sus tres principales constituyentes.

La biomasa lignocelulósica hace referencia a la parte **fibrosa** (sin almidón) de la planta, la cual es difícil de digerir por los humanos (a diferencia de los carbohidratos y el almidón). Por ejemplo, podemos comer arroz que es un carbohidrato pero no su cáscara o la planta en sí porque son lignocelulósicos.



# Composición estructural

## Composición estructural:

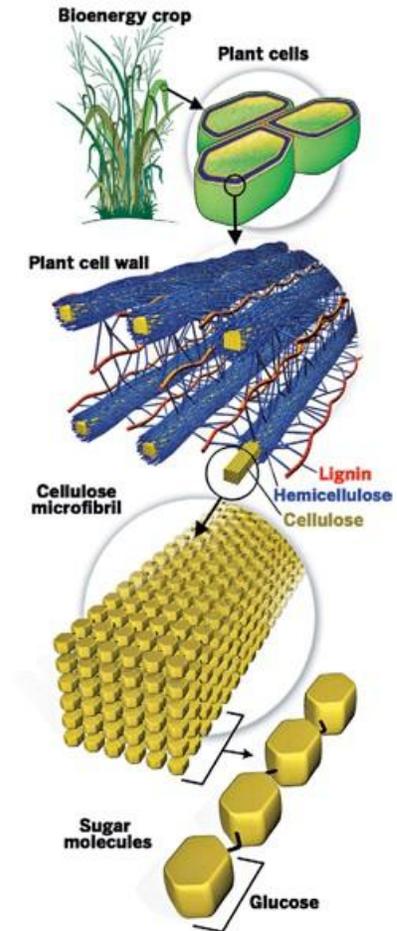
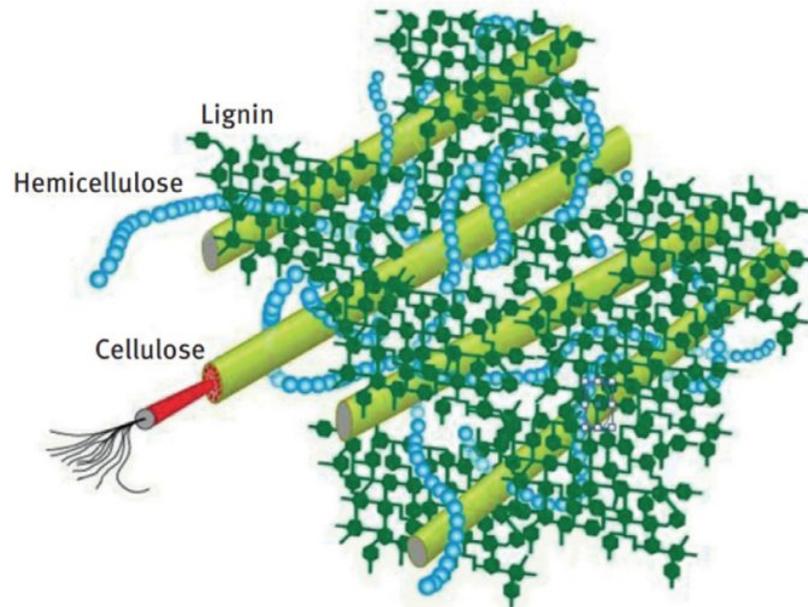


El análisis de la estructura de las biomásas es importante para el desarrollo de procesos de producción de otros combustibles y productos químicos en biorefinería, así como en el estudio de los fenómenos de conversión termo-química como la combustión, pirólisis y gasificación. La importancia radica en que para un proceso determinado, el comportamiento de cada componente es distinto al del resto.

# Composición estructural

## Composición estructural:

Los tres componentes principales constituyen la **pared celular**, donde la celulosa es el **esqueleto**, la hemicelulosa el **material de unión** y la lignina quien da **rigidez** a la estructura

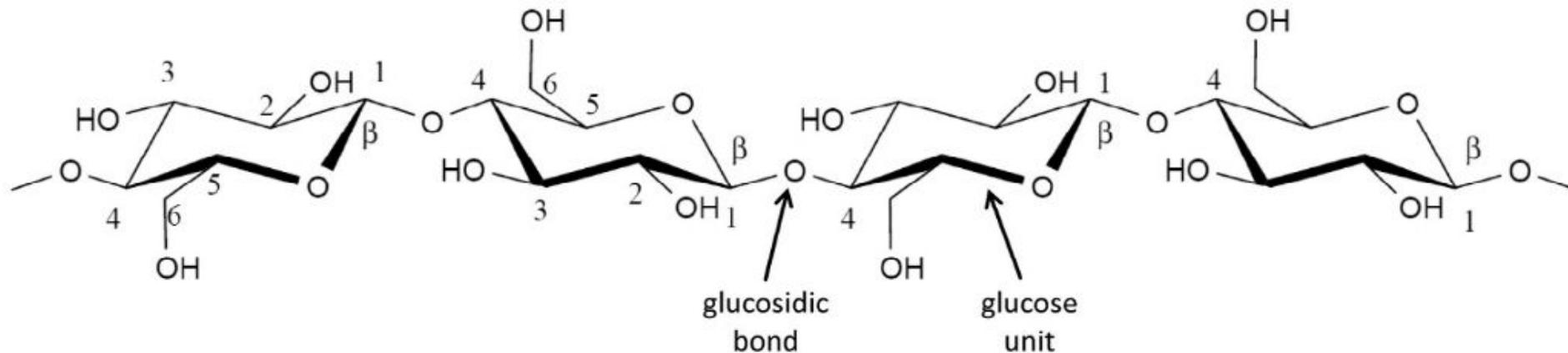


# Composición estructural

## Celulosa

La celulosa generalmente es la fracción que se encuentra en **mayor cantidad**, alcanzando valores entre 40 y 60% de fracción másica en base seca.

Es un polisacárido macromolecular lineal, el cual consiste en una cadena larga de glucosa ( $\beta$ -D-glucosa)

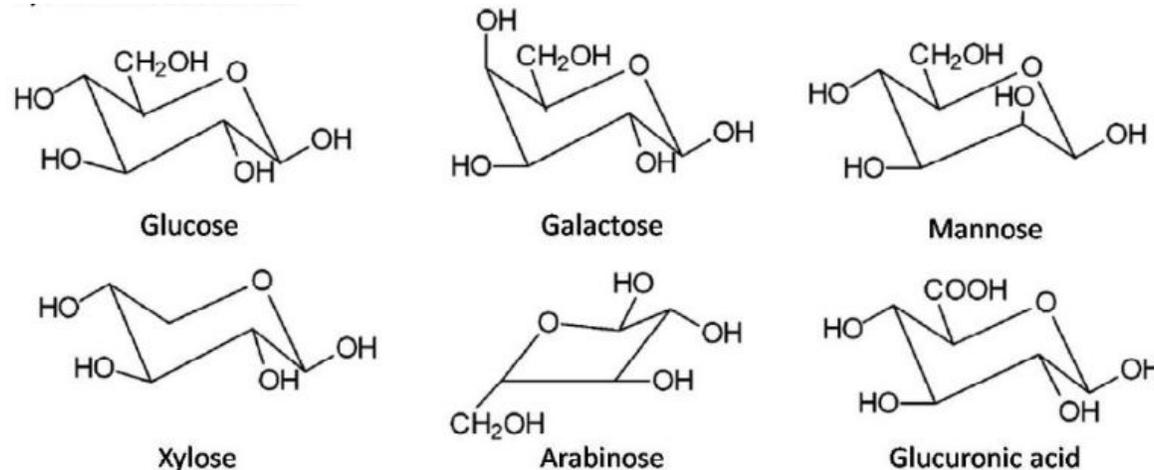


# Composición estructural

## Hemicelulosa

La hemicelulosa está compuesta por heteropolisacáridos de cadena corta, presentando una estructura **ramificada**, la cual forma una matriz que envuelve a la celulosa. El contenido másico de hemicelulosa suele estar entre 15 y 30% (b.s.).

La hemicelulosa generalmente está compuesta por monosacáridos de 5 y 6 átomos de carbono (glucosa, manosa, galactosa, xilosa y arabinosa). Además pueden encontrarse ácidos urónicos.

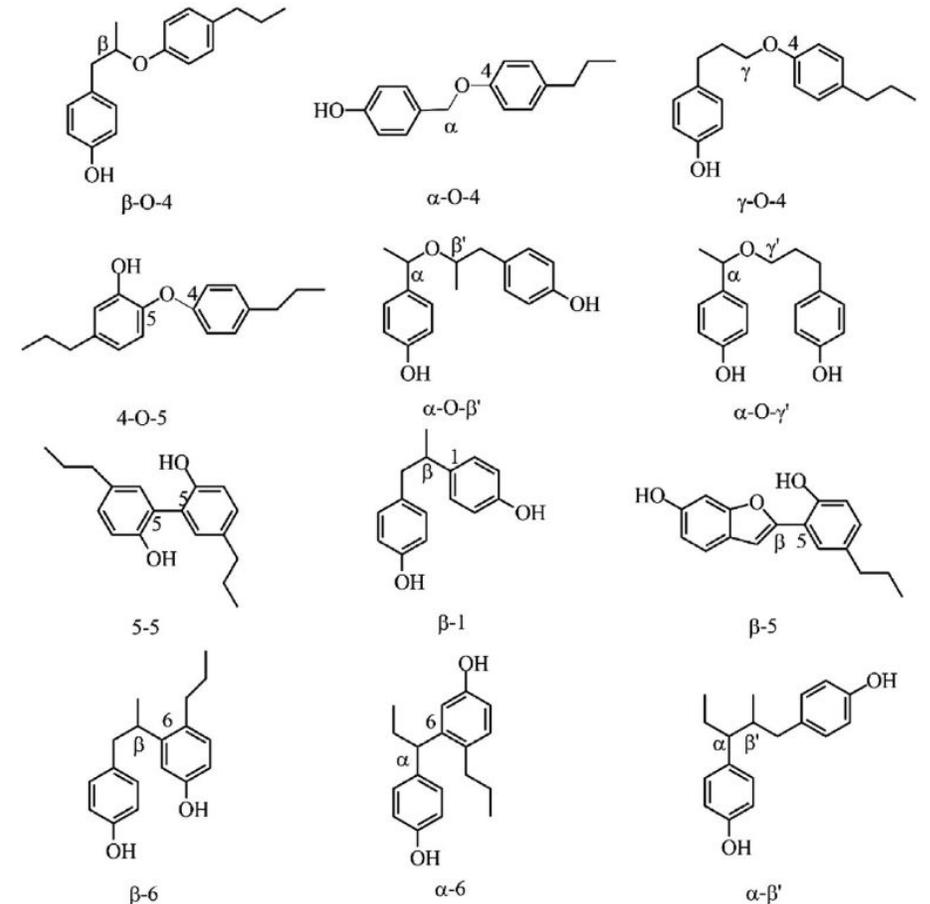
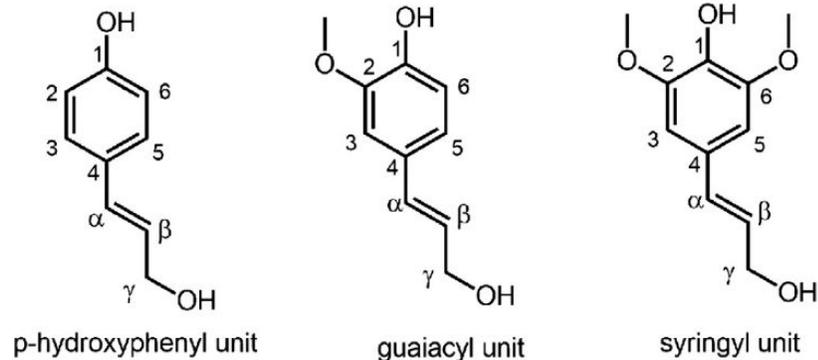


# Composición estructural

## Lignina

A diferencia de los carbohidratos, la lignina (tercer componente de la pared celular) es un compuesto **amorfo y ramificado**, el cual ocupa los espacios vacíos, dando resistencia al tejido vegetal, rigidez a la pared celular y actuando como una barrera a la degradación enzimática de la pared celular.

El contenido de lignina en las biomasas puede encontrarse entre 10 y 25% variando según la especie y entre las distintas partes de la planta



# Composición estructural

## Extractivos

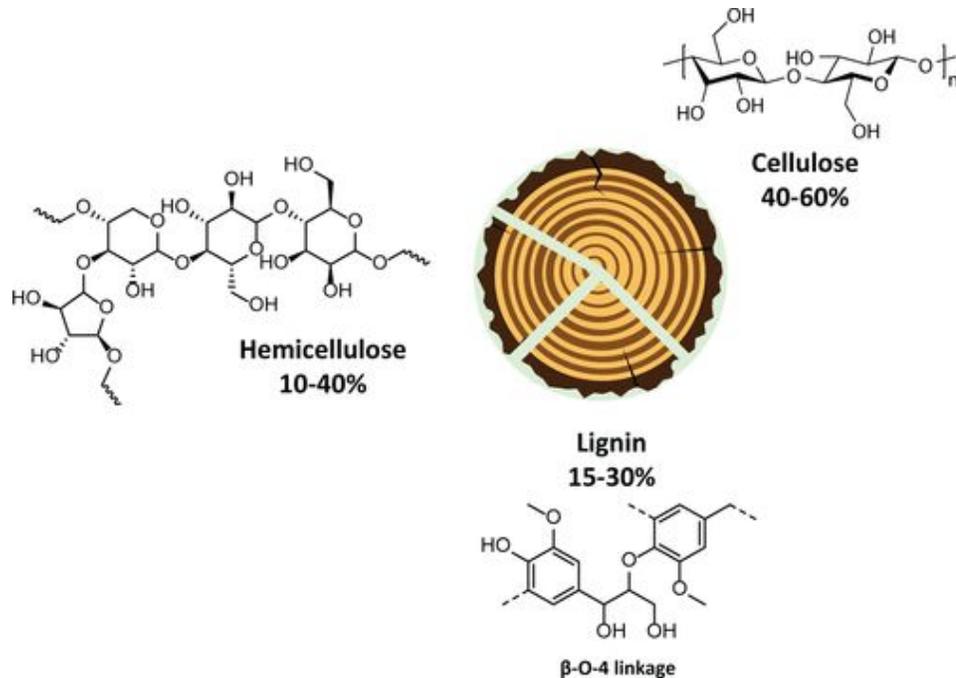
Además de los tres componentes principales, en la biomasa hay pequeñas cantidades de extractivos. Estos no constituyen las paredes celulares ni las capas celulares, sino que son **componentes no estructurales**. Los extractivos son solubles en agua, acetona y/o etanol.

Los extractivos de la biomasa lignocelulósica incluyen principalmente **ceras, grasas, resinas, taninos, azúcares, almidones, pigmentos**, etc.

La cantidad de extractivos depende en gran medida del tipo de biomasa y de la ubicación en la planta.

# Composición estructural

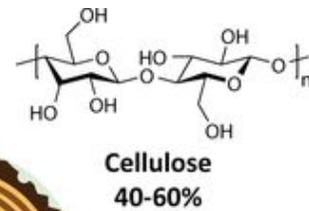
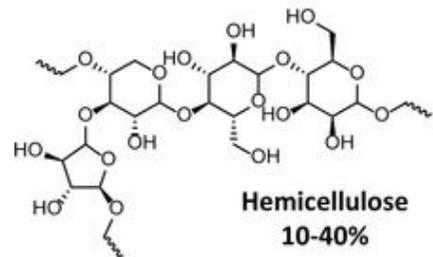
## Composición estructural:



	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Extractive	Ash
<b>Softwood biomass</b>					
P.armandii Franch [85]	48.4	17.8	24.1	9.5	0.2
Pine [86]	46.9	20.3	27.3	5.1	0.3
Spruce [86]	45.6	20.0	28.2	5.9	0.3
Spruce [87]	43.0	29.4	27.6	1.7	0.6
Fir [88]	45	22	30	2.6	0.5
Japanese cedar [89]	38.6	23.1	33.8	4	0.3
Eastern Red cedar [90]	40.3	17.9	35.9	5.6	0.3
<b>Hardwood biomass</b>					
Alder [86]	45.5	20.6	23.3	9.8	0.7
Aspen [86]	52.7	21.7	19.5	5.7	0.3
Willow [86]	41.7	16.7	29.3	9.7	2.5
Poplar [88]	49	24	20	5.9	1
Cherry wood [88]	46	29	18	6.3	0.5
Beech [88]	45	33	20	2	0.2
Beech [87]	44.2	33.5	21.8	2.6	0.5
Japanese beech [89]	43.9	28.4	24.0	3	0.6
<b>Herbaceous and agricultural biomass</b>					
Rice straw [91]	37	16.5	13.6	13.1	19.8
Rice straw [89]	34.53	18.42	20.22	10.11	13.31
Rice husk [89]	37.00	23.43	24.77	3.19	17.27
Wheat straw [89]	37.55	18.22	20.24	4.05	3.74
Corn straw [91]	42.7	23.2	17.5	9.8	6.8
Corn leaves [89]	26.93	13.27	15.18	22.01	10.95
Corn cob [89]	34.61	15.24	18.16	10.60	3.53
Bamboo [89]	39.80	19.49	20.81	6.77	1.21
Miscanthus [89]	34.4	25.4	22.8	11.9	5.5
Switchgrass [92]	40-45	31-35	6-12	5-11	5-6
Hazelnut shell [87]	25.2	28.2	42.1	3.1	1.4

# Composición estructural

## Composición estructural:



Amostra	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas	Não Ident.
Folhas do dia	15,73	11,01	37,45	32,74	3,07	-
Folhas 32 dias	24,57	14,11	37,06	18,95	2,35	2,97
Folhas 94 dias	22,92	13,09	38,10	18,25	2,63	5,03
Casca do dia	44,08	11,92	21,92	14,24	4,54	3,31
Casca 32 dias	39,98	11,69	25,10	10,77	4,91	7,56
Casca 94 dias	44,36	13,01	23,73	10,24	3,97	4,70
Galhos do dia	38,24	14,67	31,42	6,66	0,88	8,13
Galhos 32 dias	38,26	14,61	31,36	4,76	1,15	9,87
Galhos 94 dias	39,55	14,83	30,88	4,69	0,79	9,26
Pontas do dia	37,92	14,80	31,98	6,83	0,31	8,16
Pontas 32 dias	42,78	13,77	30,99	3,10	0,70	8,67
Cavacos	46,52	13,30	29,90	2,73	0,31	7,25
Finos	46,55	12,09	30,74	3,28	0,19	7,16
Cascas + Lascas	47,13	12,45	26,01	8,14	1,82	4,45
Lodo orgânico	20,14	3,92	21,94	19,85	33,14	1,02
Madeira E. saligna	51,49	16,41	27,1	4,1	0,9	-
Madeira E. grandis	46,0	21,2	29,3	3,3	0,3	-
Madeira E. grandis	46,25	13,49	30,00	-	0,55	5,71

# Humedad



# Humedad

## Problemas asociados:

- Baja capacidad de **ignición e inestabilidad** de la combustión.
- Reducción de la **temperatura** de los productos de combustión.
- Aumento de **flujo de humos y tiempos de residencia** (con consecuente aumento las dimensiones de los equipos).
- Reducción del **poder calorífico neto**.
- Pérdidas de eficiencia de los equipos.
- **Aumento de emisiones** de CO y compuestos volátiles orgánicos (CVO).
- Requerimiento de etapas previas **pretratamiento** (secado).
- Afecta en la cosecha de la biomasa, la manipulación, el traslado y su almacenamiento

# Humedad

## Clasificación de humedad:

- **Agua ligada o higroscópica:** se encuentra en la pared celular, principalmente unida por enlaces de hidrógeno a los grupos hidroxilo de la celulosa y la hemicelulosa y, en menor medida, de la lignina.
- **Agua libre o capilar:** se encuentra en forma líquida en los poros o áreas vacías de la biomasa.

Diferencias en la velocidad de pérdida de humedad y fenómeno dominante (evaporación y difusión).

# Humedad

## Determinación de la humedad



# Humedad

## Humedad (% bh)

Biomasa	Humedad Total
Madera E. Dunnii	9,9
Rastrojo de Arroz	39
Rastrojo de Cebada	8,8
Rastrojo de Maíz	27
Rastrojo de Soja	9,2
Rastrojo de Sorgo	29
Rastrojo de Trigo	8,1
Rastrojo de Arroz	50 – 80
Rastrojo de Maíz	15
Rastrojo de Trigo	8 – 20
Madera de Eucalyptus	50 – 53
Corteza de Eucalyptus	62 – 66
Corteza de leña	30 – 60
Aserrín	25 – 55
Cáscara de Arroz	7 – 10
Residuos de alimentos	70
Bagazo de caña de azúcar	50

	Do Dia	32 Dias	94 Dias
Folhas	48,4	5,8	7,9
Casca	61,7	4,5	7,2
Galhos	40,4	8,5	8,0
Pontas	50,0	8,2	-

Cavacos	Finos	Casca + Lascas	Lodo orgânico
25,8	47,4	14,3	79,2



(a) Floresta



(b) Resíduos do dia

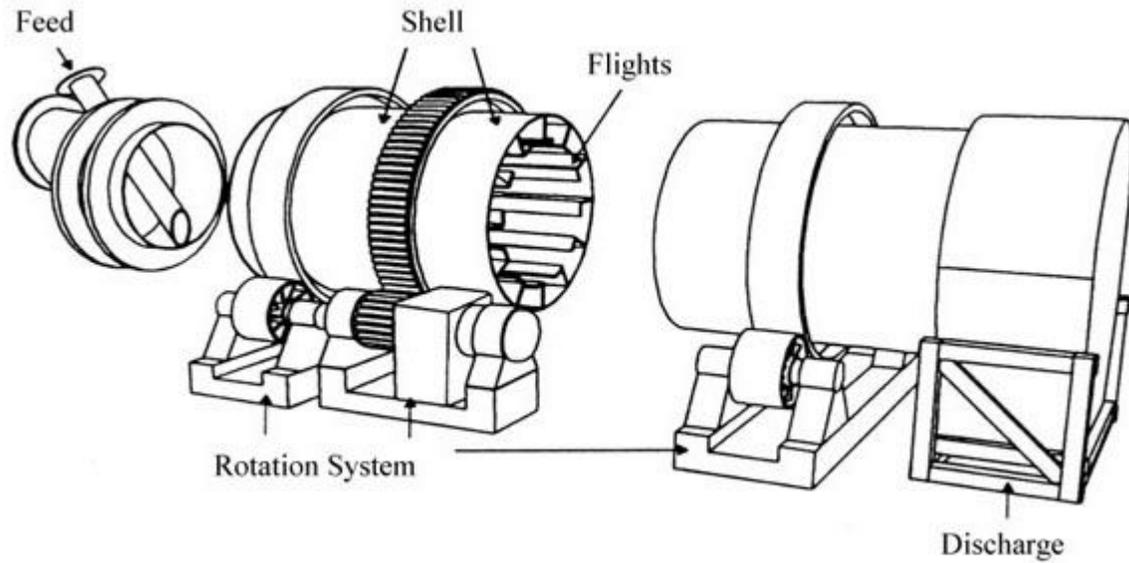


(c) Resíduos 32 dias

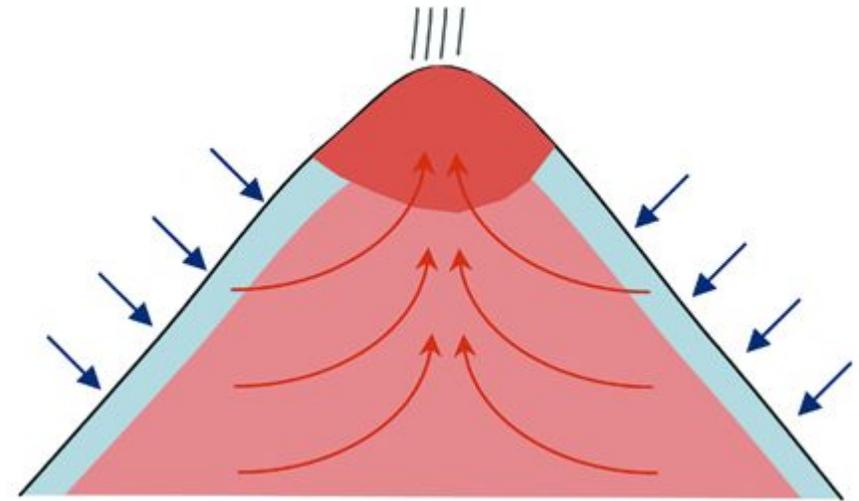


(d) Resíduos 94 dias

# Humedad



**Secado forzado**



**Secado natural**

**Composición  
inmediata  
(o próxima)**



# Composición inmediata (o próxima)

## Volátiles:

Son los **gases** generados en la pirólisis de la biomasa.

Representan la **fracción másica predominante** en las biomásas, donde pueden llegar hasta 90% en base seca (bs). La cantidad de volátiles influye en la degradación térmica del combustible y en el desempeño de la combustión.

## Matriz carbonosa:

Residuo sólido que se obtiene luego de liberados los volátiles en la pirólisis. Es **combustible sólido**, el cual se oxida en una reacción heterogénea **sólido-gas**.

A la matriz carbonosa determinada bajo las condiciones del análisis próximo se la denomina **carbono fijo**

## Cenizas:

Las cenizas son el **residuos sólido** que permanece después de la **combustión completa** del combustible.

Fuentes:

- Inherente a la biomasa
- Adherencia de tierra, polvo, piedras u otras impurezas a la biomasa, en las diferentes etapas de su manipulación

# Composición inmediata (o próxima)

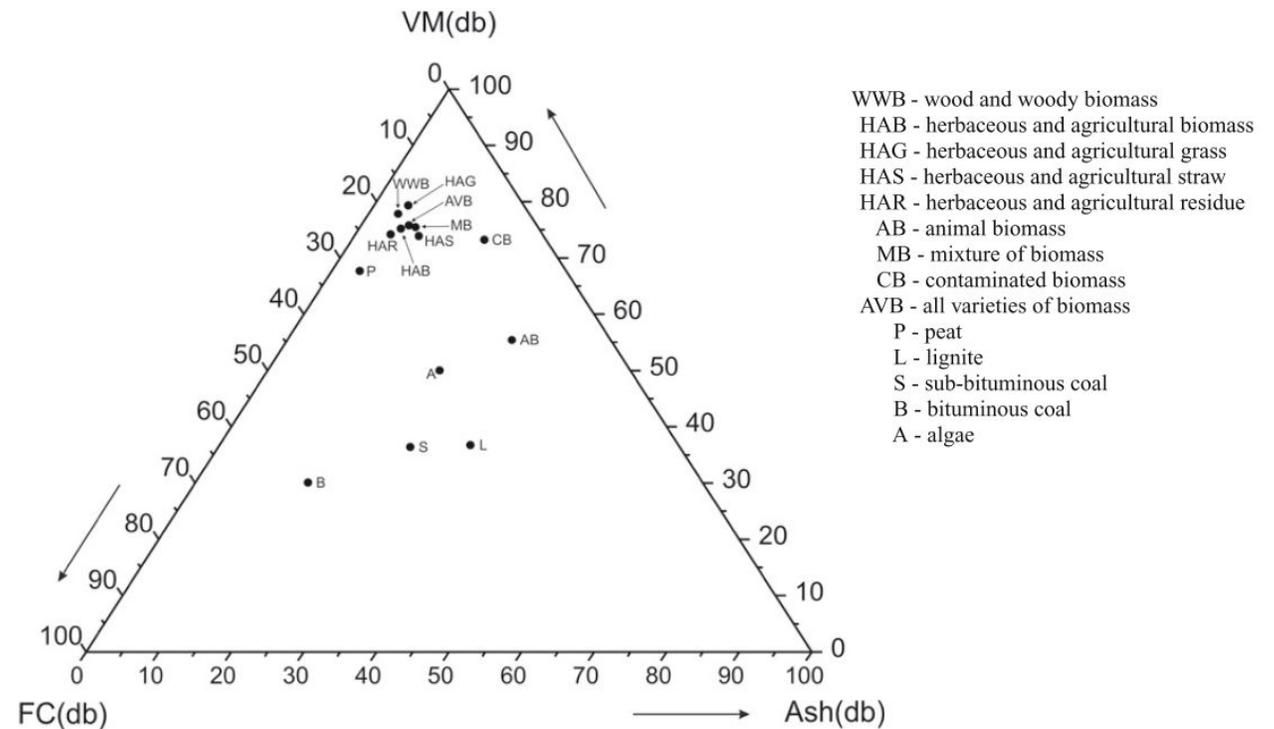
## Análisis próximo

- Humedad analítica a 105°C hasta masa cte. Crisol destapado
- Cenizas a 550°C hasta masa cte. Crisol destapado
- Volátiles: 900°C durante 7 min. Crisol tapado
- Carbono fijo por diferencia

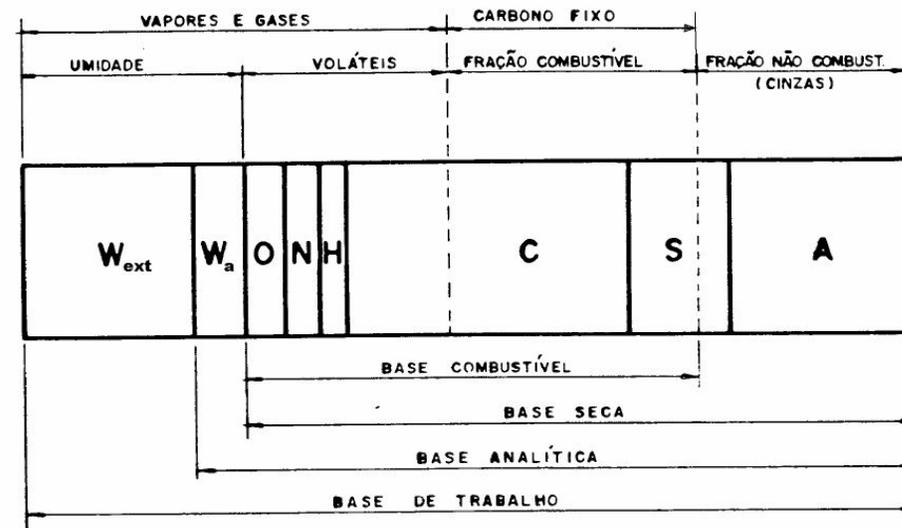
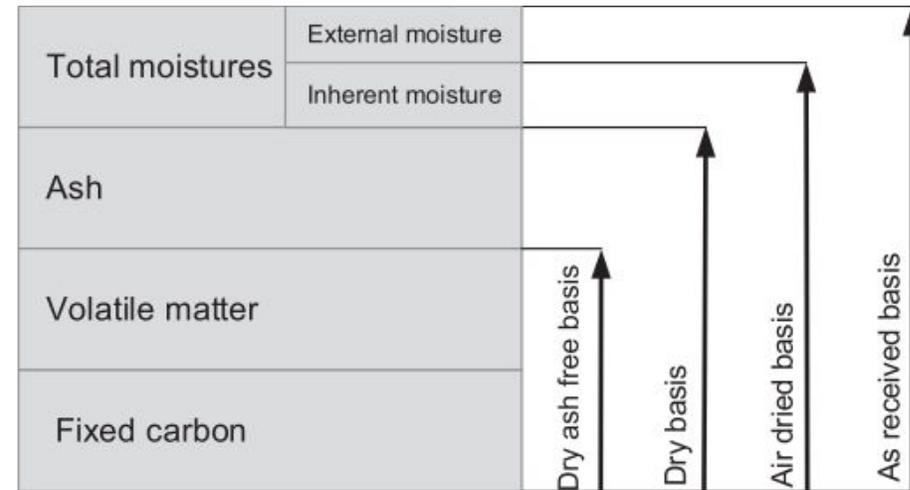


# Composición inmediata (o próxima)

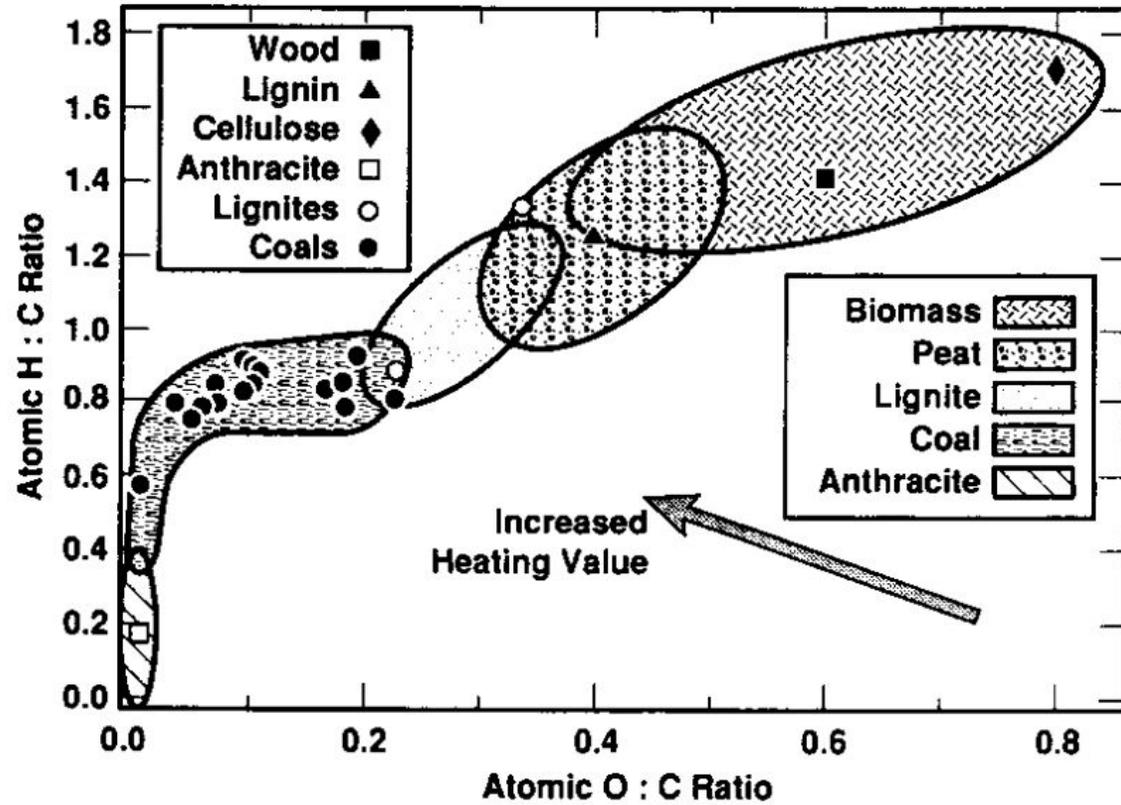
Biomasa	CF	V	Cenizas
Madera de <i>Eucalyptus Dunnii</i>	13,3	86,3	0,4
Rastrojo de Arroz	17,4	64,1	18,5
Rastrojo de Cebada	15,5	77,1	7,4
Rastrojo de Maíz	16,5	78,7	4,7
Rastrojo de Soja	14,3	78,7	7,0
Rastrojo de Sorgo	15,0	78,0	7,0
Rastrojo de Trigo	15,7	75,1	9,2
Rastrojo de Arroz	15,6	64,3	20,1
Cáscara de Arroz	16,6	65,5	17,9
Rastrojo de Cebada	18,5	76,2	5,3
Rastrojo de Maíz	17,9	79,9	3,1
Rastrojo de Soja	19,8	75,5	4,7
Rastrojo de Sorgo	19,2	74,3	6,5
Rastrojo de Trigo	18,1	74,8	7,1
Madera <i>Eucalyptus Grandis</i>	11,5	88,4	0,1
Madera <i>Eucalyptus Hybrid</i>	20,2	79,4	0,4
Madera de Pino	17,7	82,5	0,3
Corteza <i>Eucalyptus Grandis</i>	34,5	60,0	5,5
Ramas de <i>Eucalyptus Urograndis</i>	10,6	88,3	1,2
Bagazo de Caña	6,9	90,0	3,1



# Base del combustible



# Composición elemental



# Composición elemental

La composición elemental es una de las características técnicas más importantes del combustible, siendo la base para el análisis de los procesos de combustión, tales como el cálculo de los flujos de aire, gases, entalpía, estudio del impacto ambiental y desgaste de equipamientos.

Segun abundancia:

- Mayores (>1,0%): C, O e H y en algunos casos N, Ca, S y K
- Menores (0,1-1,0%): Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl y Na
- Trazas (<0,1%): Mn, Ti, Cd, Co, Ni, V, Zn, Cu, Cr y Pb, entre otros

Los **compuestos orgánicos** están constituidos por **C, H, O, N y S**, mientras que el resto de los elementos forman los **compuestos inorgánicos**.



# Composición elemental

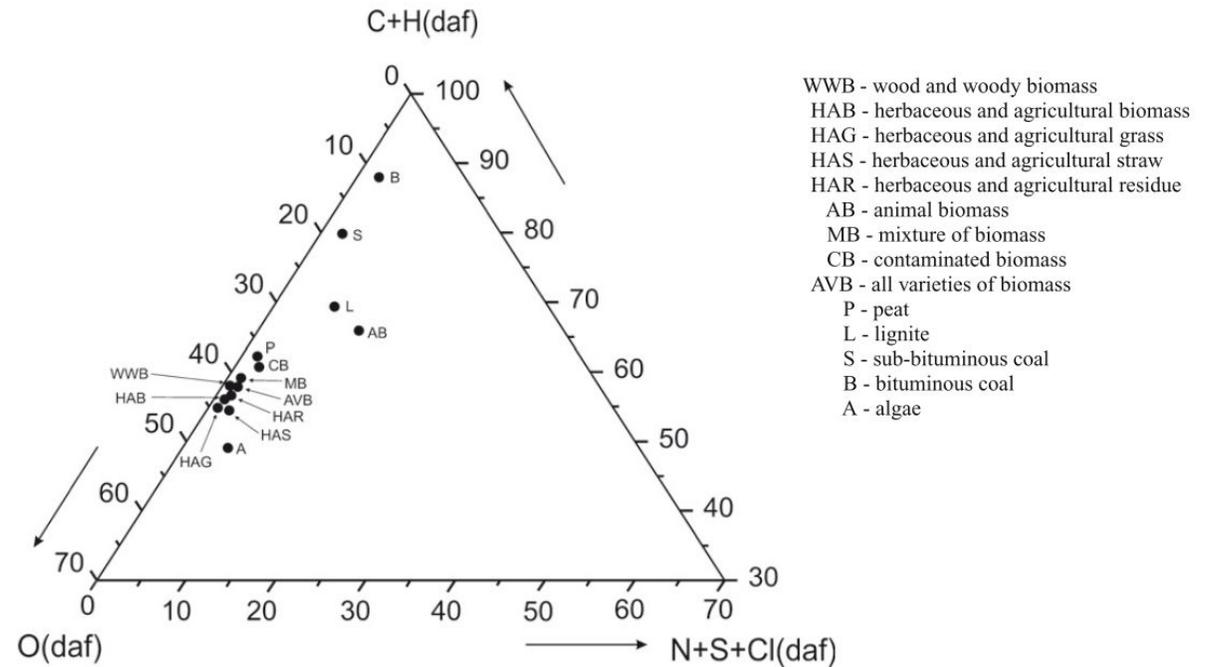
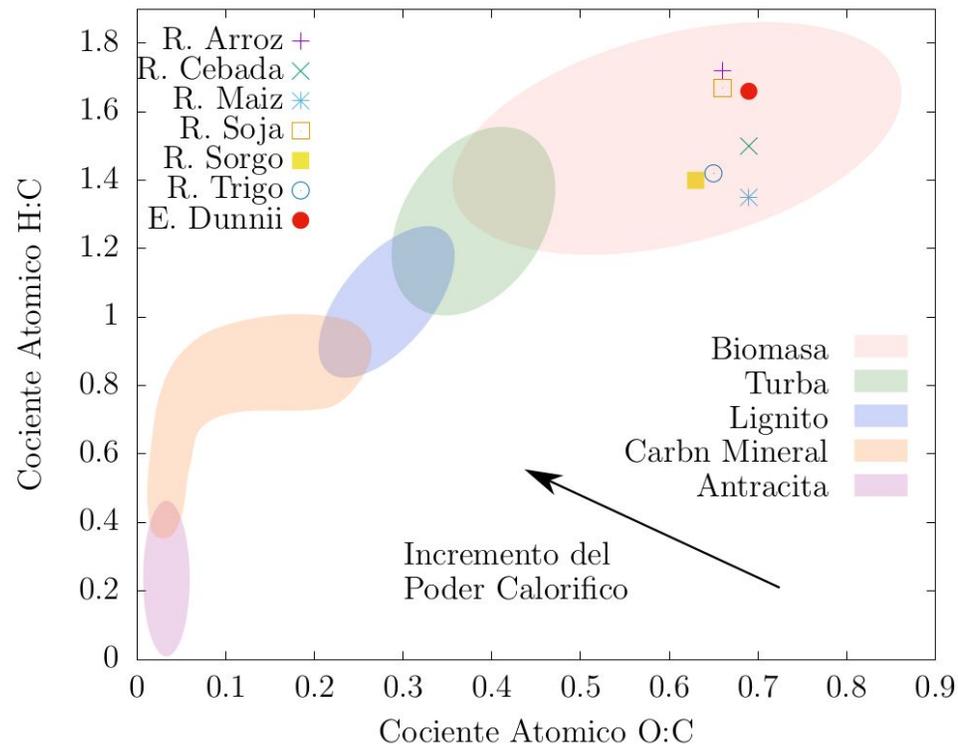
## Análisis elemental (o último):

Amostra	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)	Cloreto(ppm)
Folhas do dia	54,7	6,0	34,7	1,2	0,2	1339
Folhas 32 dias	54,9	5,9	35,8	0,8	0,2	366
Folhas 94 dias	55,1	6,0	35,1	1,0	0,2	112
Casca do dia	48,1	5,5	41,7	0,1	0,1	4329
Casca 32 dias	47,7	5,4	41,8	0,1	0,1	864
Casca 94 dias	47,5	5,5	42,7	0,2	0,1	231
Galhos do dia	53,3	5,8	39,9	0,0	0,1	760
Galhos 32 dias	52,9	5,9	39,9	0,1	0,1	686
Galhos 94 dias	52,2	5,9	41,0	0,0	0,1	368
Pontas do dia	52,9	6,1	40,6	0,0	0,1	484
Pontas 32 dias	52,5	5,9	40,6	0,2	0,1	263
Cavacos	52,3	5,9	41,4	0,0	0,1	376
Finos	51,7	5,9	42,2	0,0	0,1	269
Casca + Lascas	50,0	5,7	42,3	0,1	0,1	423
Lodo orgânico	32,0	3,8	28,8	1,6	0,7	939

Biomasa	C	H	O	N	S
Madera <i>E. Dunnii</i>	48,5	6,7	44,6	0,2	-
Rastrojo de Arroz	48,8	7,0	43,2	1,0	-
Rastrojo de Cebada	48,8	6,1	44,8	0,3	< 0,1
Rastrojo de Maíz	48,9	5,5	44,9	0,7	-
Rastrojo de Soja	48,9	6,8	43,3	1,0	-
Rastrojo de Sorgo	50,6	5,9	42,8	0,7	0,0
Rastrojo de Trigo	49,8	5,9	43,2	0,2	0,9
Rastrojo de Arroz	50,1	5,7	43,0	1,0	0,16
Rastrojo de Cebada	49,4	6,2	43,6	0,7	0,13
Rastrojo de Maíz	48,7	6,4	44,8	0,7	0,08
Rastrojo de Soja	47,8	6,9	44,3	1,0	0,1
Rastrojo de Sorgo	40,4	6,1	52,6	0,8	0,1
Rastrojo de Trigo	49,4	6,1	43,6	0,7	0,17
Rastrojo de Trigo	49,5	5,9	43,7	0,71	0,18
Madera <i>E. grandis</i>	49,8	6,0	43,8	0,1	< 0,1
Corteza <i>E. globulus</i>	49,9	6,6	42,6	0,6	0,2
Madera de Pino	49,4	6,0	44,5	0,06	0,03
Bagazo de Caña	49,7	6,0	43,9	0,4	0,01

# Composición elemental

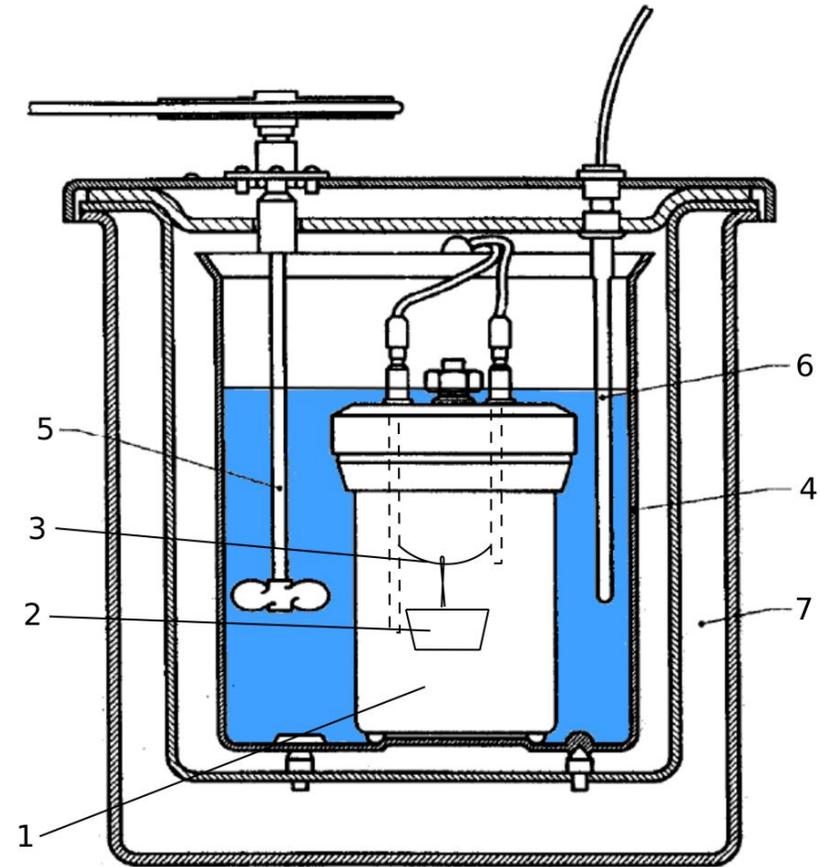
## Representación gráfica



C = 30 a 60% / H = 5 a 7% / O = 30 a 45% (b.s.)

Diagrama de van Krevelen

# Poder calorífico



# Poder calorífico

## Definición

El poder calorífico puede ser definido como la **cantidad de energía liberada** en forma de **calor** durante la **combustión completa** de una unidad de combustible, cuando el **estado de los productos es igual al de los reactivos**.

- PCS (HHV)
- PCI (LHV)
- PCB (GCV)
- PCN (NCV)

PCS Lignina > PCS Celulosa y Hemicelulosa

# Poder calorífico

MJ/kg (bs)

Amostra	PCS	PCI(b.s.)
Folhas do dia	21,1	19,8
Folhas 32 dias	20,4	19,1
Folhas 94 dias	20,5	19,2
Casca do dia	17,1	15,9
Casca 32 dias	17,0	15,8
Casca 94 dias	17,1	15,9
Galhos do dia	19,4	18,1
Galhos 32 dias	19,4	18,1
Galhos 94 dias	19,2	17,9
Pontas do dia	19,1	17,8
Pontas 32 dias	19,2	17,9
Cavacos	19,1	17,8
Finos	19,3	18,0
Casca + Lascas	18,3	17,0
Lodo orgânico	11,6	10,8

Biomasa	PCS	PCI	PCS*
ED	19,51	18,05	19,59
RA	15,20	13,95	18,64
RC	18,16	16,91	19,62
RM	18,24	17,09	19,15
RSj	17,86	16,47	19,21
RSr	17,92	16,71	19,27
RT	17,66	16,49	19,45
RA	15,2	-	-
RA	16,1	-	-
RC	-	17,76	-
RM	-	18,31	-
RM	17,68	-	-
RSj	-	15,75	-
RSr	17,92	-	-
RT	17,0	-	-
RT	-	17,6	-
<i>Eucalyptus Grandis</i> (madera)	20,0	-	-
<i>Eucalyptus Grandis</i> (corteza)	16,9	-	-
Pino (madera)	20,0	-	-
Bagazo de Caña	17,3	-	-

PCS\* (MJ kg<sup>-1</sup>) en base seca sin cenizas.

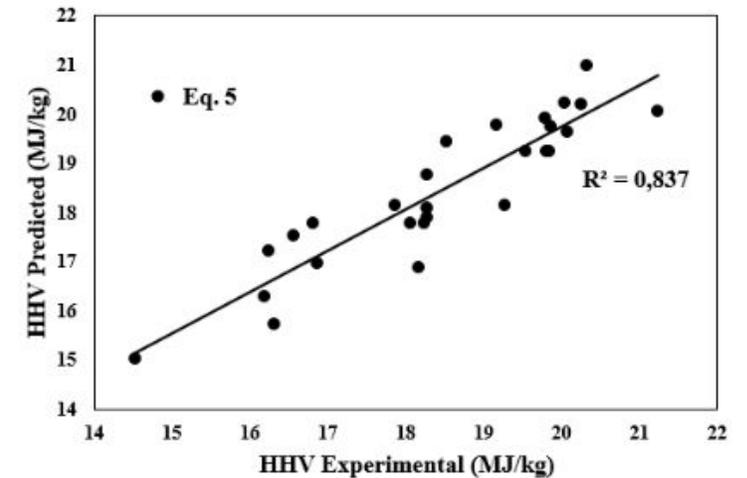
# Poder calorífico

## Correlaciones empíricas

Table 1. Analysis results

Code	Moisture-free basis			HHV (MJ/kg)
	VM (%)	FC (%)	Ash (%)	
1	76.43	22.67	0.90	19.80
2	77.88	12.52	9.60	16.86
3	74.73	20.03	5.24	18.27
4	79.70	16.32	3.98	18.26
5	76.79	16.02	7.19	16.55
6	72.85	11.78	15.36	14.51
7	74.97	17.33	7.70	16.24
8	82.03	16.26	1.61	19.79
9	78.80	20.12	1.08	18.52
10	71.21	23.34	5.44	18.23
11	82.33	16.67	1.00	21.23
12	83.01	15.97	1.02	20.24
13	79.27	18.67	2.06	19.84
14	75.03	20.56	4.41	17.85
15	79.32	20.53	0.15	19.16
16	74.88	19.40	5.73	16.80
17	81.70	14.82	3.48	19.53
18	75.04	16.00	8.96	18.16
19	82.98	16.12	0.90	20.03
20	70.29	24.16	5.54	18.04
21	82.56	15.13	2.31	19.85
22	75.09	13.81	11.10	16.18
23	77.48	17.16	5.36	18.27
24	80.01	13.54	6.45	19.26
25	74.67	12.27	13.06	16.31
26	80.92	17.48	1.60	20.07
27	86.42	12.61	0.97	20.31

Eq. No	Equation	r <sup>2</sup>	St. dev. (MJ/kg)
1	$HHV=167.2-1.449VM-1.562FC-1.846A$	0.827	1.483
2	$HHV=-17.507+0.3985VM+0.2875FC$	0.826	1.484
3	$HHV=22.3418-0.1136FC-0.3983A$	0.827	1.482
4	$HHV=10.982+0.1136VM-0.2848A$	0.827	1.482
5	$HHV=-18.37-0.8469FC-1.1251A+\frac{4420}{VM}$	0.837	1.493
6	$HHV=44.336+0.286FC-\frac{2394.7}{VM}$	0.812	1.469
7	$HHV=28.296-0.2887A-\frac{656.2}{VM}$	0.823	1.479
8	$HHV=18.297-0.4128A+\frac{35.8}{FC}$	0.832	1.487



# Poder calorífico

## Correlaciones empíricas

$$PCS (MJ.kg^{-1}) = 2,3381 + 0,351 \times C^s \quad (2.1)$$

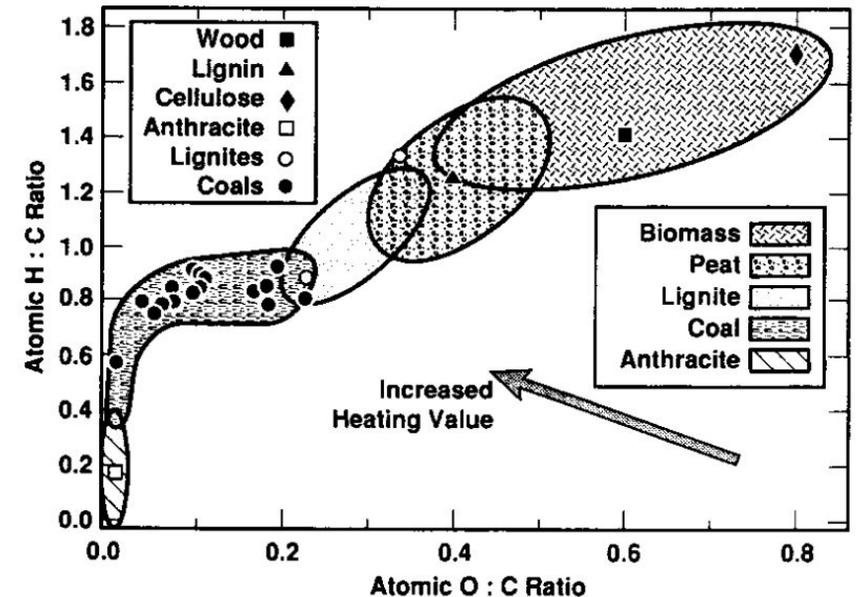
$$PCS (MJ.kg^{-1}) = 20,180 - 0,203 \times A^s \quad (2.2)$$

$$PCI (MJ.kg_{umido}^{-1}) = 0,339 \times C^u + 0,103 \times H^u - 0,109 \times (O^u - S^u) - 24 \times W^u \quad (2.3)$$

$$PCS (MJ.kg^{-1}) = PCI + 9 \times H^s \times h_{fg0} \quad (2.4)$$

Onde:

- $C, H, O, S, A, W$  são os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre, cinzas e umidade respectivamente
- O superescrito “ $s$ ” indica base seca e o “ $u$ ” indica base úmida.



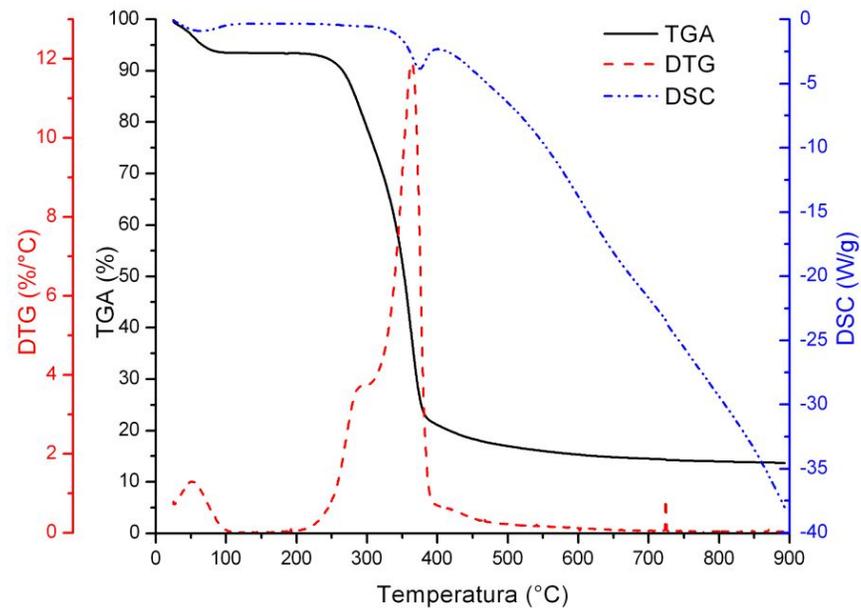
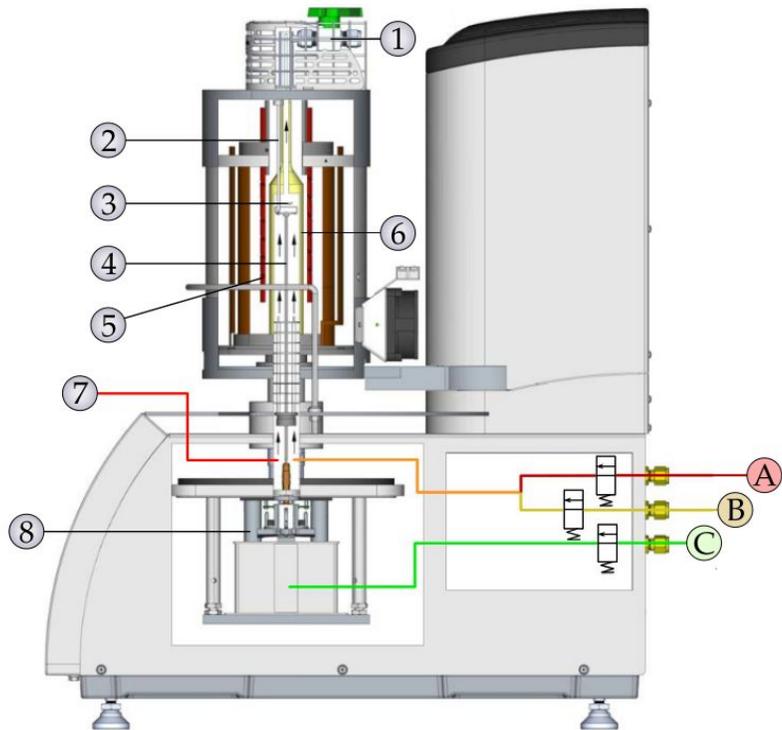
# Degradación térmica



# Degradación térmica

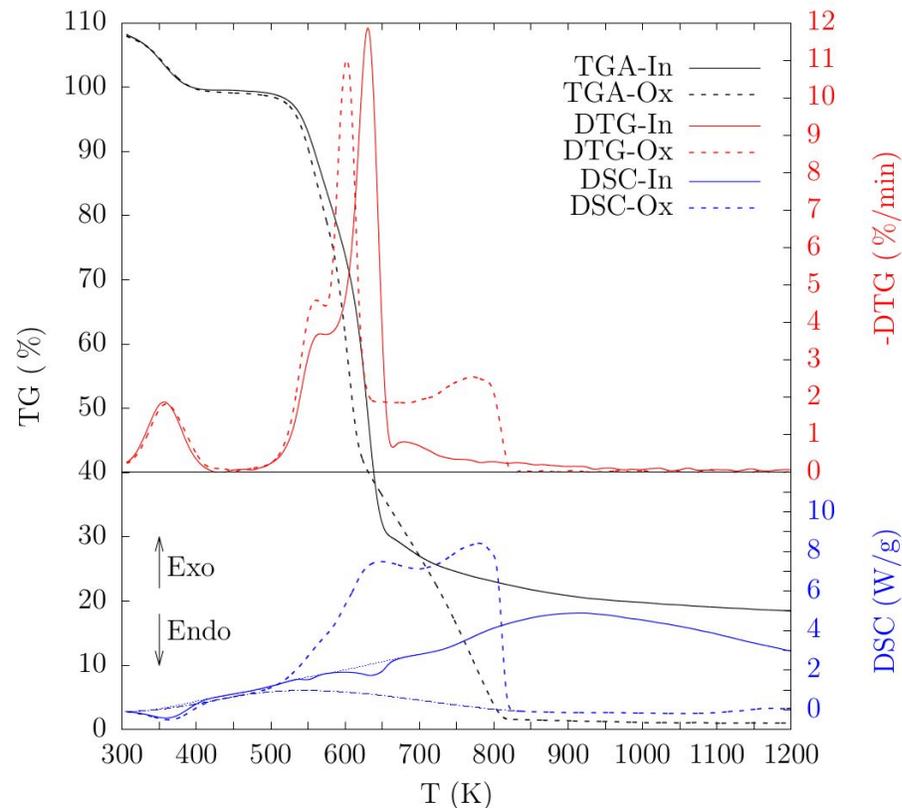
## Termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- Atmosfera: Oxidante (combustión) e inerte (pirólisis)
- Tasa de calentamiento (k/min)



# Degradación térmica

## Termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

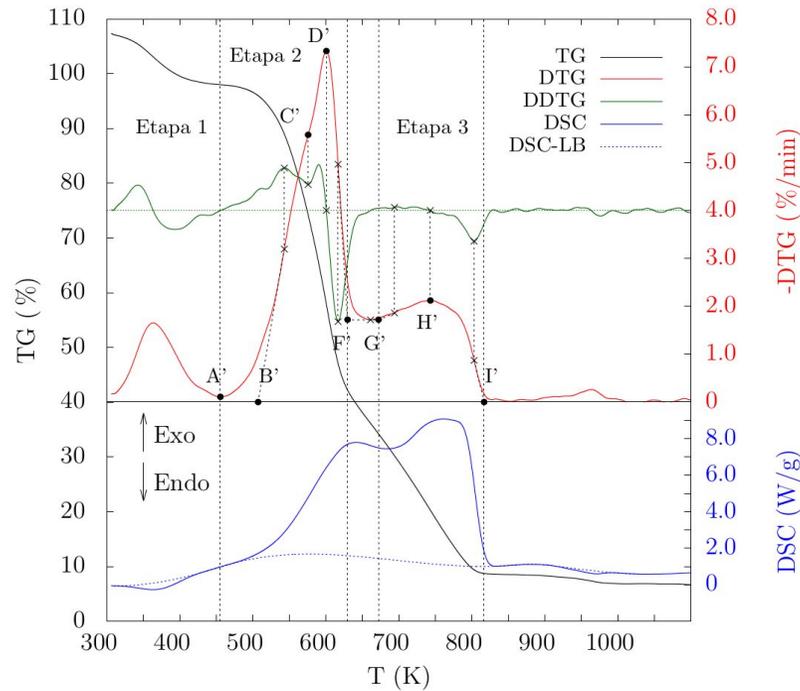


### Aplicaciones:

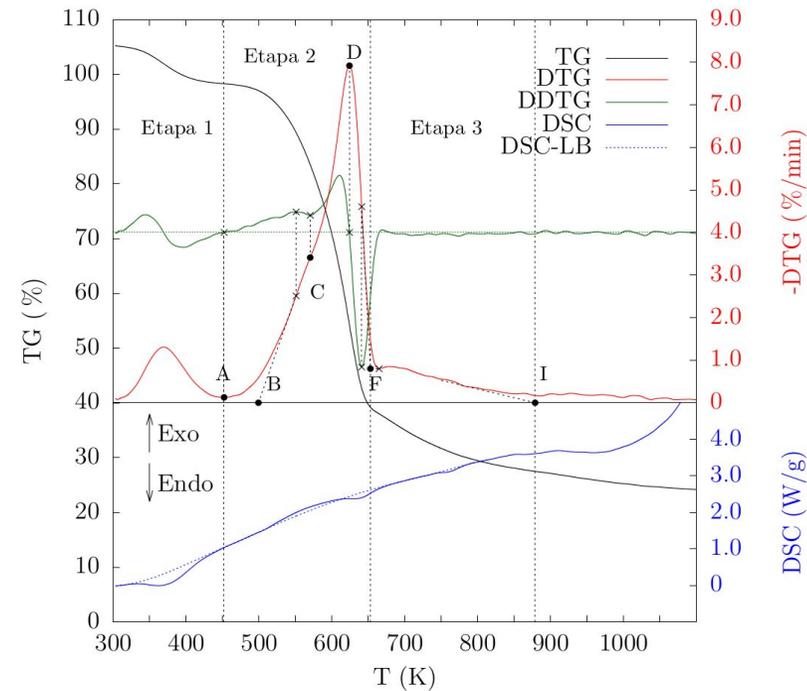
- Rangos de temperaturas de eventos
- Tasas de degradación (producción de volátiles)
- Temperaturas características (ignición y otras)
- Índice de combustión
- Parámetros cinéticos
- Reacciones exotérmicas y endotérmicas
- Composición próxima (o inmediata)
- Composición estructural

# Degradación térmica

## Termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)



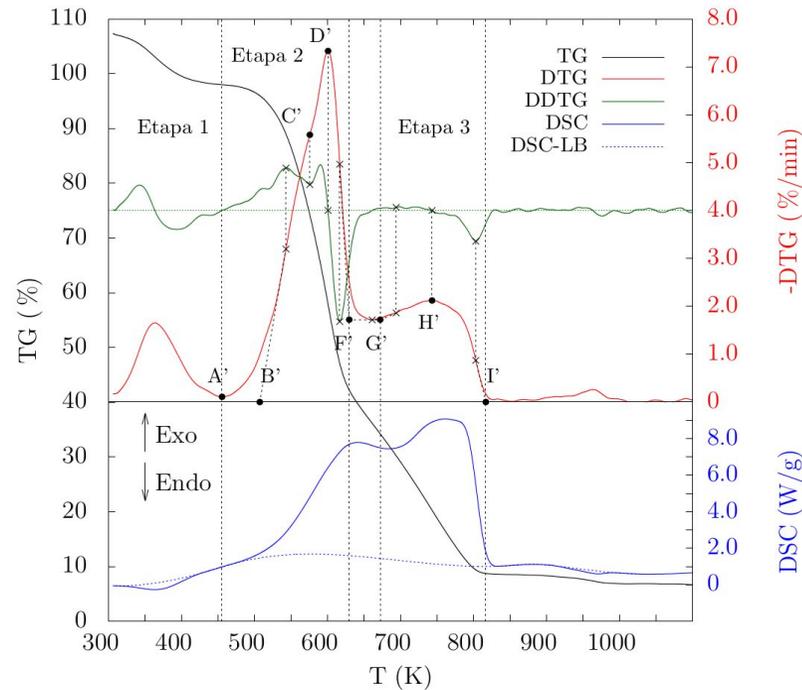
Atmosfera Oxidante (combustión)



Atmosfera inerte (pirólisis)

# Degradación térmica

## Termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)



Atmosfera Oxidante (combustión)

$S$ : Índice de combustión  $S$ , determinado según la ecuación 3.14 [131, 135–137].

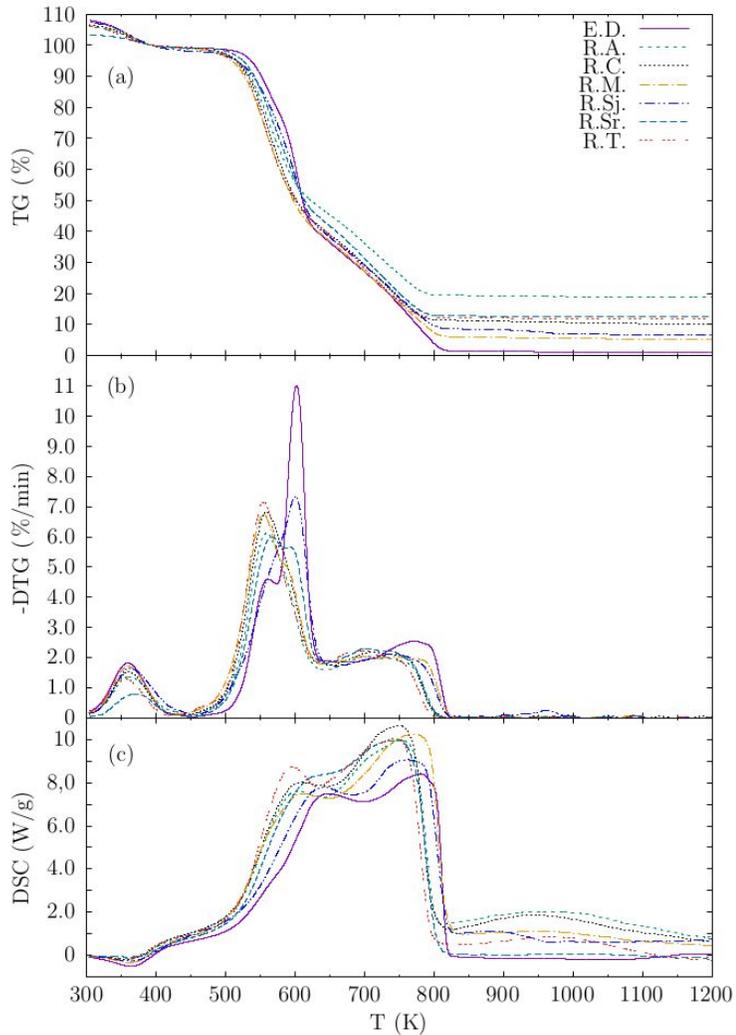
$$S = \frac{DTG_{Max} DTG_{Promedio}}{T_{ign}^2 T_{I'}} \quad (3.14)$$

Donde  $DTG_{Max}$  y  $DTG_{Promedio}$  representan la velocidades de pérdida de masa ( $\% \text{ min}^{-1}$ ) máxima (pto  $D'$ ) y la velocidad promedio entre la ignición ( $ign$ ) y el final de la combustión (pto  $I'$ ), [ $\% \text{ min}^{-2\circ\text{C}^{-3}}$ ]<sup>2</sup>.

$R$ : Cociente de los flujos de calor entre los picos exotérmicos (curva DSC) de la combustión de los volátiles y de la matriz carbonosa [57].

$Q$ : Energía liberada en la reacción, determinada como la integral de cada pico respecto a la línea base.

# Degradación térmica



Atmosfera Oxidante (combustión)

**Tabla 3.14:** Temperatura de ignición.

	ED	RA	RC	RM	RSj	R.Sr	RT
$T_{Ign}(K)$	511	509	513	492	505	523	506

**Tabla 3.15:** Índices S y R de la combustión y entalpía de reacción.

	Unidades	ED	RA	RC	RM	RSj	R.Sr	RT
$S$	$\% \text{ min}^{-2} \text{ C}^{-3} \times 10^7$	10,0	4,67	5,60	6,37	6,20	4,47	6,12
$R$	%	89,1	76,3	75,2	73,1	85,9	83,9	86,4
$Q$	$(\text{MJ kg}^{-1})$	10,1	10,1	11,1	11,6	9,6	11,5	11,6

# Degradación térmica

## Termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

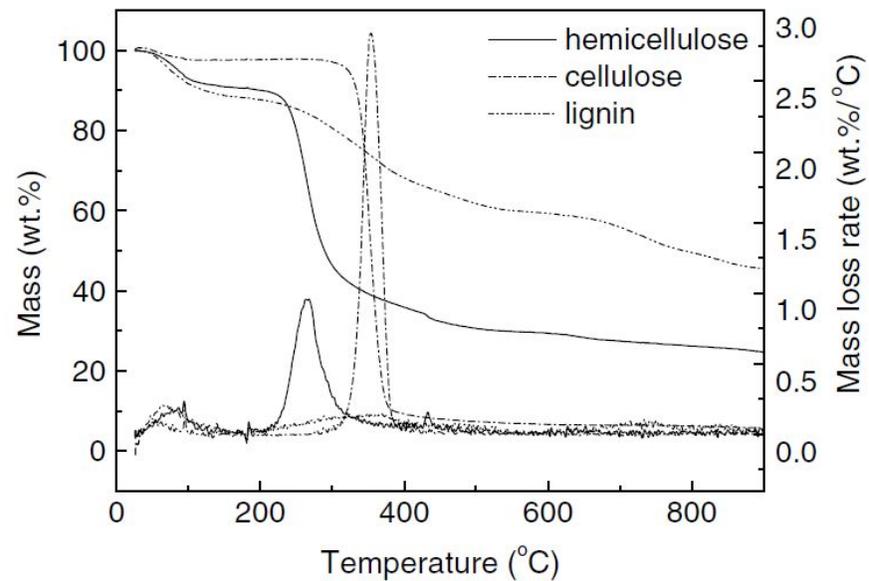
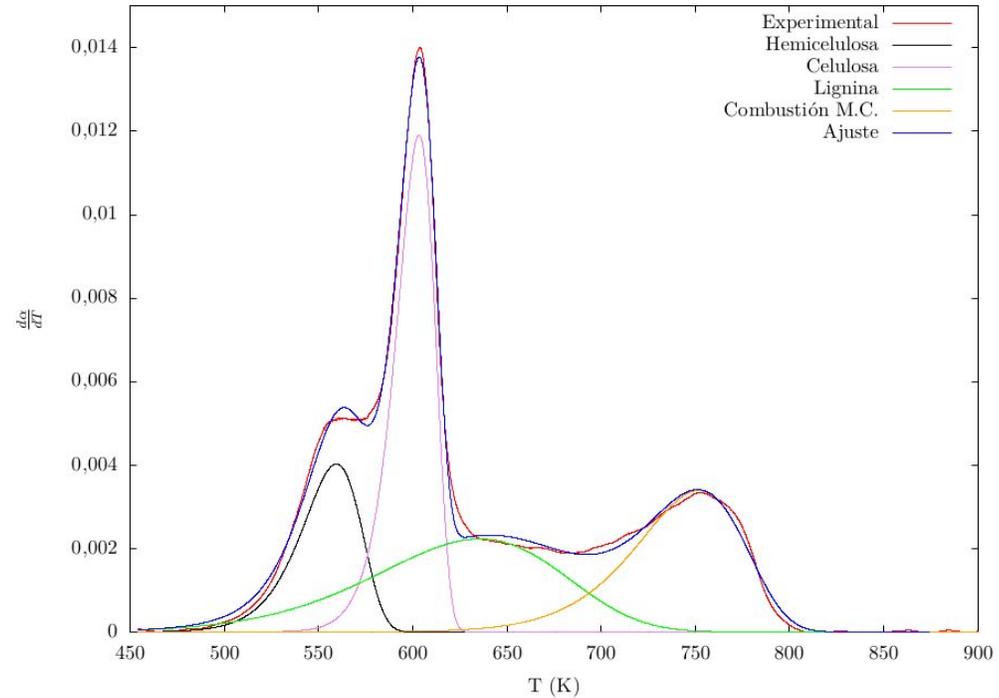
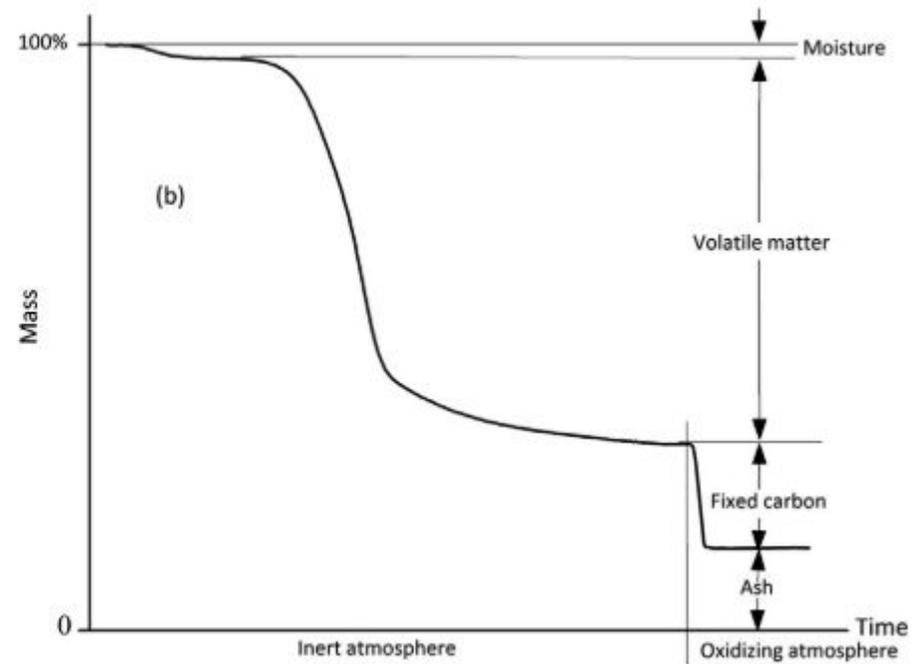
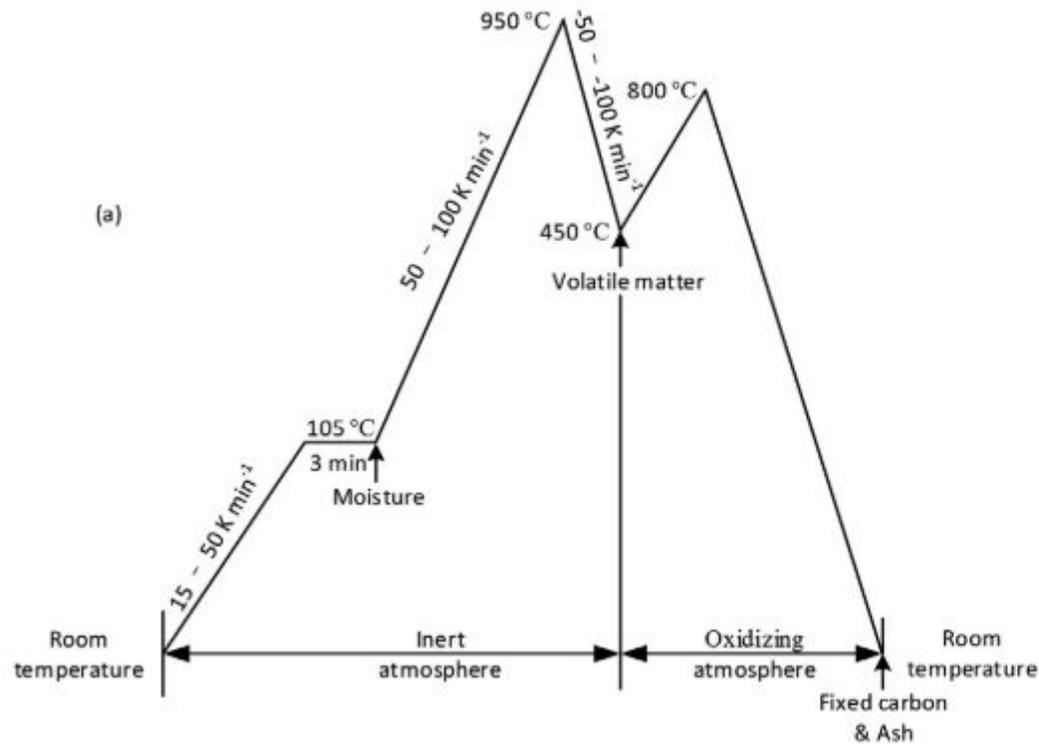


Fig. 2. Pyrolysis curves of hemicellulose, cellulose and lignin in TGA.



# Degradación térmica

## Termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)



# Cenizas



# Cenizas

Las cenizas son el **residuo inorgánico** que resulta de la **combustión completa** de la biomasa. Existe diferencia entre las cenizas generadas en el laboratorio y en la industria.

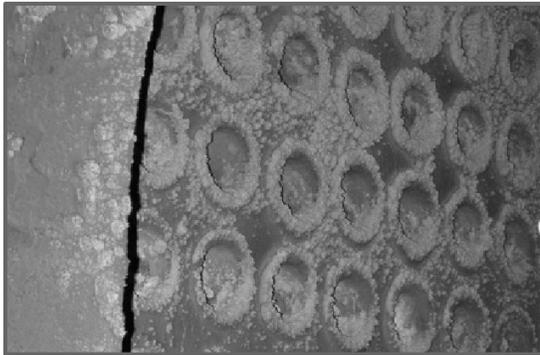
Principales **problemas** que generan las cenizas:

- Depositiones (fouling y slagging) genera resistencia térmica
- Aglomerados
- Corrosión
- Erosión
- Emisiones contaminantes (fly ash)

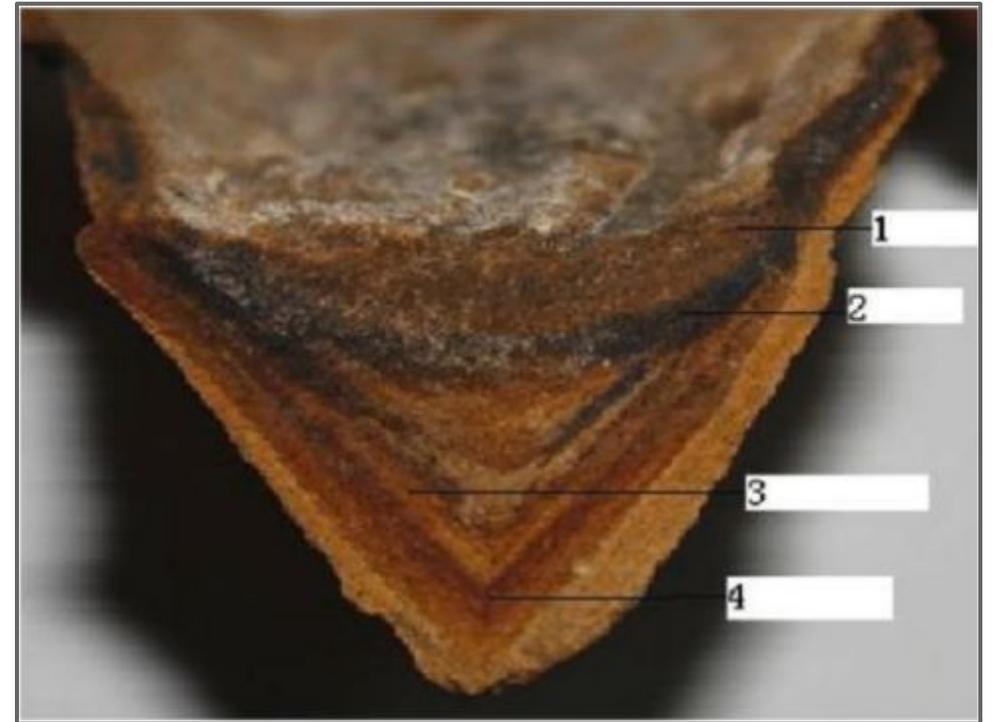


# Cenizas

## Fouling



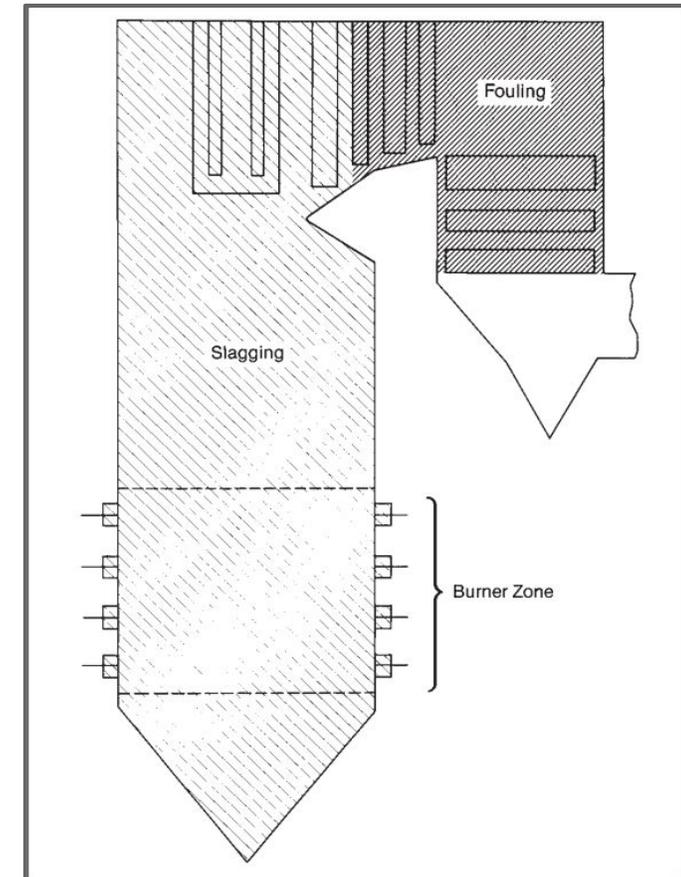
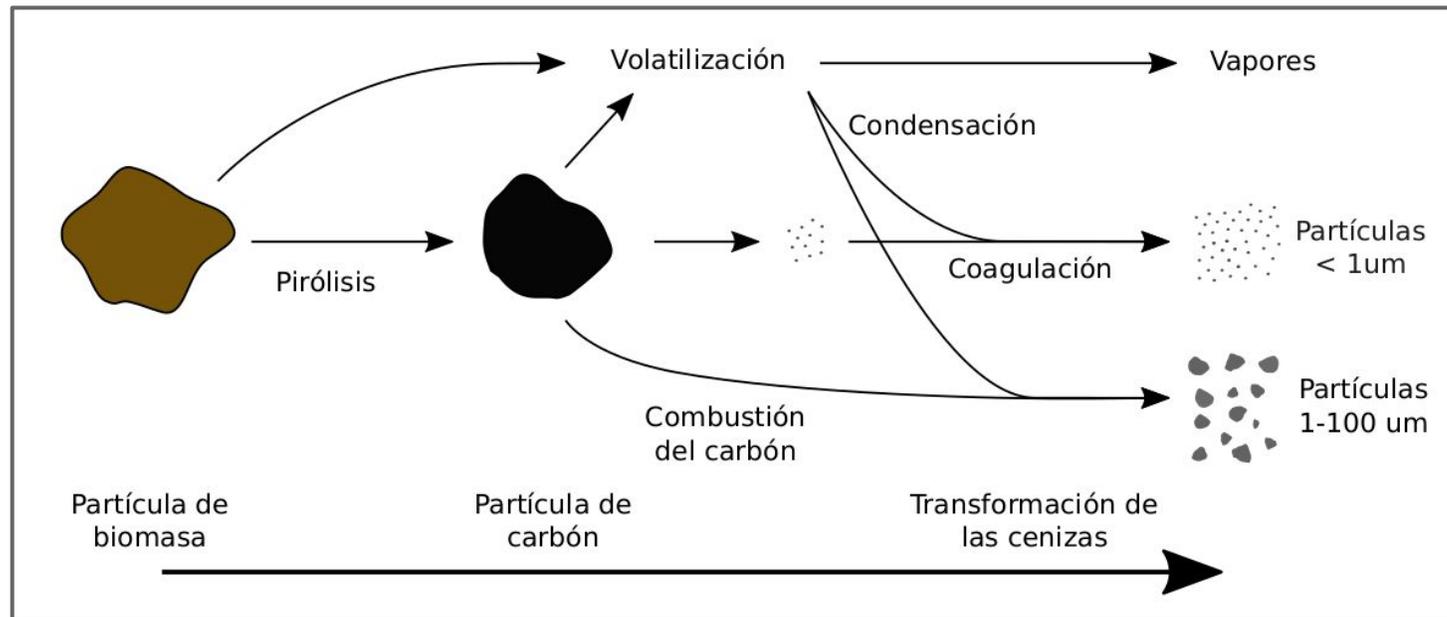
## Slagging



# Cenizas

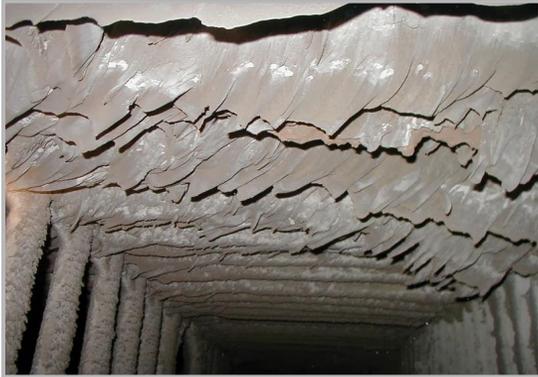
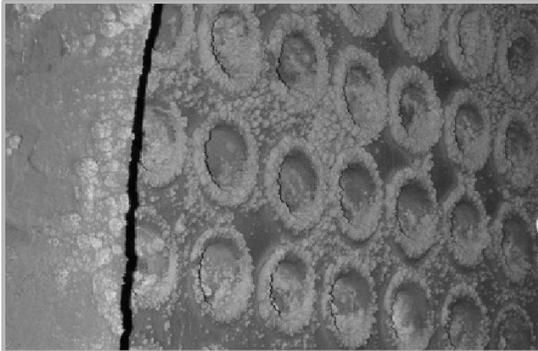
## Fouling y Slagging

Formación y transformación de las cenizas durante la combustión

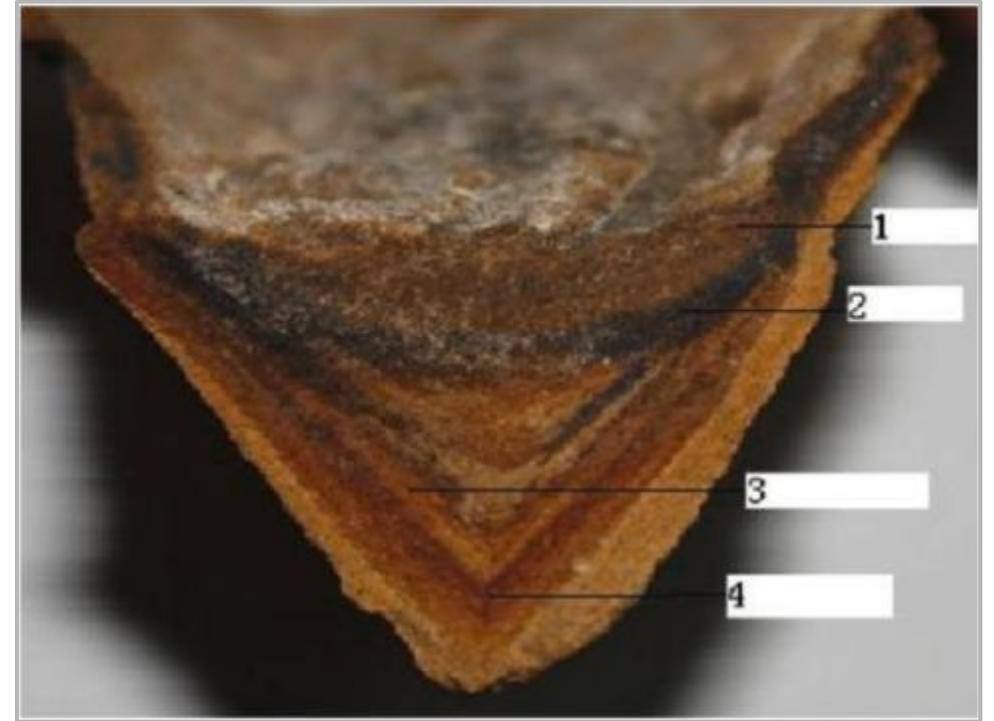


# Cenizas

## Fouling



## Slagging



# Cenizas

Los principales **desafíos técnicos** para el empleo de las biomásas como energético están relacionadas con el **contenido de cenizas y propiedades de las mismas.**



## Composición de las cenizas



# Composición de las cenizas

## La composición depende de:

- **La biomasa:** Tipo de biomasa, especie o parte de la planta, proceso de cultivo, crecimiento y momento de la cosecha, fertilizantes y pesticidas utilizados, técnica de cosecha, transporte, almacenamiento, etc.
- **El proceso de combustión:** Pretratamiento de la biomasa, tecnología y condiciones de la combustión y limpieza de los equipos.
- **El transporte y almacenamiento** de las propias cenizas.

## Contaminación de la biomasa – elevado contenido de cenizas

- Suelo (o tierra) adicionada por lluvias o en condiciones secas y ventosas.
- Tierra adherida durante la cosecha u otras etapas del manejo de las biomásas.
- Impurezas minerales y metálicas u otros contaminantes debido a la manipulación de las biomásas.

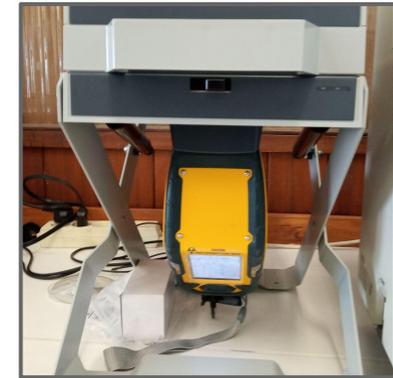
# Composición elemental

Los principales elementos que componen las cenizas de biomásas son *Si, Al, Ca, Mg, K, P, Na, S, Fe, Mn, Ti* y *Cl*, los cuales suelen considerarse que se encuentran en **forma de óxidos**.

La determinación elemental de la cenizas suele realizarse a partir de técnicas espectroscópicas como por ejemplo espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (**EDS**) en un microscopio electrónico de barrido (**MEB**) o fluorescencia de rayos X (**XRF**). Como resultado se obtienen los **porcentajes máxicos de cada elemento**, a partir del cual se calculan los porcentajes máxicos normalizados de los principales óxidos



MEB - EDS



XRF



# Composición elemental

Los principales elementos que componen las cenizas de biomásas son *Si, Al, Ca, Mg, K, P, Na, S, Fe, Mn, Ti y Cl*, los cuales suelen considerarse que se encuentran en forma de óxidos.

La determinación elemental de la cenizas suele realizarse a partir de técnicas espectroscópicas como por ejemplo espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (**EDS**) en un microscopio electrónico de barrido (**MEB**) o fluorescencia de rayos X (**XRF**). Como resultado se obtienen los **porcentajes máxicos de cada elemento**, a partir del cual se calculan los porcentajes máxicos normalizados de los principales óxidos

**Tabla 3.16:** Composición elemental de las cenizas (% en masa). MEB-EDS

	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
<i>C</i>	2,61	0,00	0,04	0,39	2,01	0,00	0,00
<i>O</i>	53,00	51,75	51,25	49,66	54,35	52,86	54,47
<i>Na</i>	1,62	0,81	0,90	0,49	0,10	0,24	0,39
<i>Mg</i>	9,60	1,22	1,46	3,76	6,84	2,86	1,05
<i>Al</i>	-	0,00	0,00	0,04	0,01	0,07	0,00
<i>Si</i>	0,09	30,36	20,06	10,38	3,15	27,31	25,91
<i>P</i>	3,85	0,85	1,20	3,21	1,57	0,90	0,54
<i>S</i>	0,78	0,58	1,20	1,12	1,61	1,06	2,17
<i>Cl</i>	-	1,33	0,48	0,52	0,46	0,37	0,15
<i>K</i>	14,09	10,29	15,57	26,06	5,08	8,83	13,34
<i>Ca</i>	12,86	2,11	7,73	4,04	24,70	4,97	1,91
<i>Ti</i>	0,15	-	-	-	0,06	0,01	0,01
<i>Mn</i>	1,34	0,69	0,03	0,01	-	0,20	0,04
<i>Fe</i>	-	-	0,08	0,31	0,05	0,32	0,01
Suma	100	100	100	100	100	100	100

# Composición elemental

**Tabla 3.16:** Composición elemental de las cenizas (% en masa). MEB-EDS

	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
<i>C</i>	2,61	0,00	0,04	0,39	2,01	0,00	0,00
<i>O</i>	53,00	51,75	51,25	49,66	54,35	52,86	54,47
<i>Na</i>	1,62	0,81	0,90	0,49	0,10	0,24	0,39
<i>Mg</i>	9,60	1,22	1,46	3,76	6,84	2,86	1,05
<i>Al</i>	-	0,00	0,00	0,04	0,01	0,07	0,00
<i>Si</i>	0,09	30,36	20,06	10,38	3,15	27,31	25,91
<i>P</i>	3,85	0,85	1,20	3,21	1,57	0,90	0,54
<i>S</i>	0,78	0,58	1,20	1,12	1,61	1,06	2,17
<i>Cl</i>	-	1,33	0,48	0,52	0,46	0,37	0,15
<i>K</i>	14,09	10,29	15,57	26,06	5,08	8,83	13,34
<i>Ca</i>	12,86	2,11	7,73	4,04	24,70	4,97	1,91
<i>Ti</i>	0,15	-	-	-	0,06	0,01	0,01
<i>Mn</i>	1,34	0,69	0,03	0,01	-	0,20	0,04
<i>Fe</i>	-	-	0,08	0,31	0,05	0,32	0,01
Suma	100	100	100	100	100	100	100

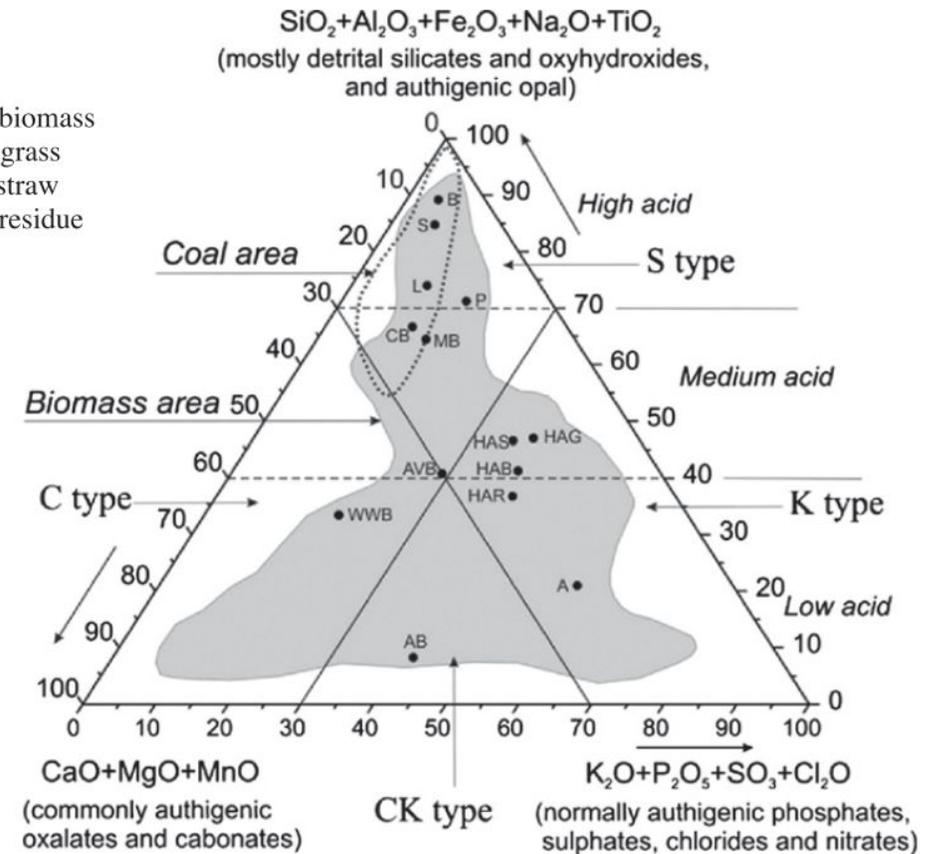
**Tabla 3.18:** Composición de las cenizas en los óxidos principales calculado a partir de resultados MEB-EDS (% en masa normalizado).

	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	3,31	1,22	1,47	0,86	0,30	0,37	0,74
<i>MgO</i>	24,11	2,26	2,93	8,04	16,84	5,45	2,09
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0	0	0	0,10	0,03	0,14	0
<i>SiO<sub>2</sub></i>	0,30	72,70	51,96	28,67	10,00	67,07	66,42
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	13,37	2,19	3,32	9,49	5,33	2,36	1,47
<i>SO<sub>3</sub></i>	2,95	1,63	3,62	3,60	5,98	3,03	6,50
<i>Cl<sub>2</sub>O</i>	0	1,83	0,72	0,83	0,85	0,53	0,22
<i>K<sub>2</sub>O</i>	25,71	13,87	22,70	40,53	9,09	12,21	19,26
<i>CaO</i>	27,26	3,30	13,09	7,30	51,32	7,99	3,21
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,37	0	0,00	0	0,15	0,02	0,02
<i>MnO</i>	2,62	1,00	0,05	0,02	0	0,30	0,05
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0	0	0,14	0,56	0,11	0,53	0,02

# Composición elemental

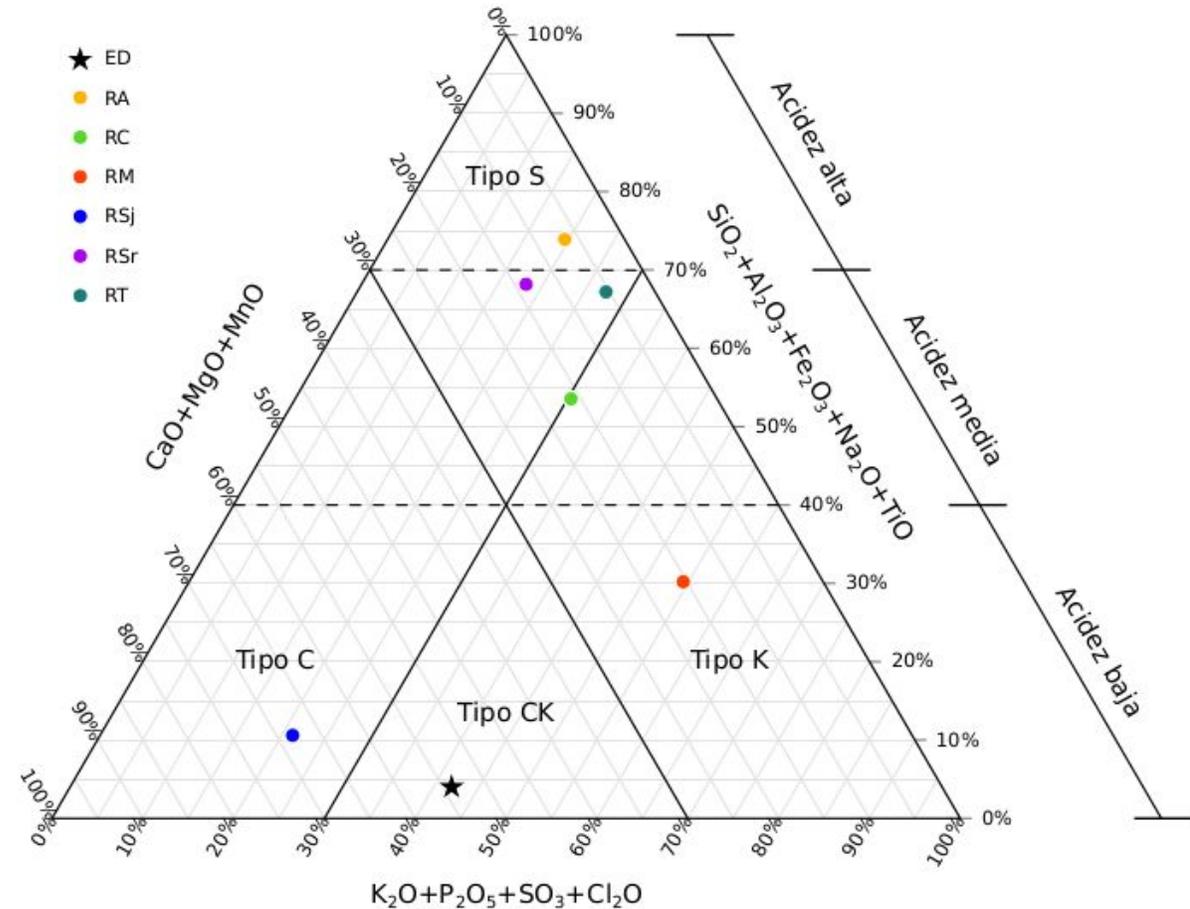
Los seis óxidos más abundantes en las cenizas (óxidos de Si, Al, Ca, Mg, K, P) pueden ser agrupados en tres grupos (**Si-Al**, **Ca-Mg**, **K-P**) a partir de correlaciones positivas entre ellos y negativas con los de otros grupos. Los otros seis óxidos (óxidos de Na, S, Fe, Mn, Ti y Cl) son distribuidos en los tres grupos anteriores según el grado de dependencia. Se definen cuatro tipos de cenizas en el diagrama ternario.

- WWB - Wood and woody biomass
- HAB - Herbaceous and agricultural biomass
- HAG - Herbaceous and agricultural grass
- HAS - Herbaceous and agricultural straw
- HAR - Herbaceous and agricultural residue
- AB - Animal biomass
- MB - Mixture of biomass
- CB - Contaminated biomass
- AVB - All varieties of biomass
- P - Peat
- L - Lignite
- S - Sub-bituminous coal
- B - Bituminous coal
- A - Algae



# Composición elemental

Los seis óxidos más abundantes en las cenizas (óxidos de Si, Al, Ca, Mg, K, P) pueden ser agrupados en tres grupos (Si-Al, Ca-Mg, K-P) a partir de correlaciones positivas entre ellos y negativas con los de otros grupos. Los otros seis óxidos (óxidos de Na, S, Fe, Mn, Ti y Cl) son distribuidos en los tres grupos anteriores según el grado de dependencia. Se definen cuatro tipos de cenizas en el diagrama ternario.



# Composición elemental

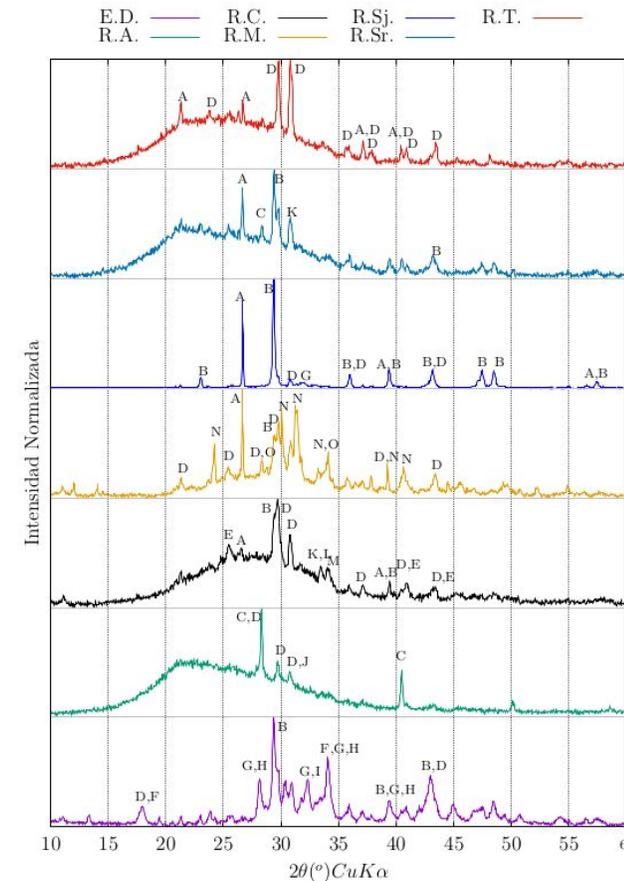
## Composición en fases minerales

Determinación mediante difracción de rayos X (XRD).

- Fases originales (o preexistentes) de la planta
- Fases generadas en la combustión
- Fases adquiridas durante el transporte o acopio

Sabiendo que elementos están presentes (MED-EDS) se realiza una búsqueda de fases minerales.

Las que se encuentran con mayor frecuencia son: cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), silvita ( $\text{KCl}$ ), arcanita ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), carbón, vidrio, cal ( $\text{CaO}$ ), periclasa ( $\text{MgO}$ ) y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )



**Figura 3.15:** Diagramas de Difracción de Rayos X. A-Cuarzo [ $\text{SiO}_2$ ]; B-Calcita [ $\text{CaCO}_3$ ]; C-Silvita [ $\text{KCl}$ ]; D-arcanita [ $\text{K}_2\text{SO}_4$ ]; E-anhidrita [ $\text{CaSO}_4$ ]; F-Portlandita [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ]; G-hidroxiapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ]; H-Fairchildite [ $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ]; I-Chladniite [ $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ ]; J-Ankerita [ $\text{CaMg}_{0.32}\text{Fe}_{0.68}(\text{CO}_3)_2$ ]; K-Dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ]; L-Ferroticita [ $\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_4$ ]; M-Alabandita [ $\text{MnS}$ ]; N-Kalicinita [ $\text{KHCO}_3$ ]; O-Zoisita [ $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{O},\text{OH})_2$ ].

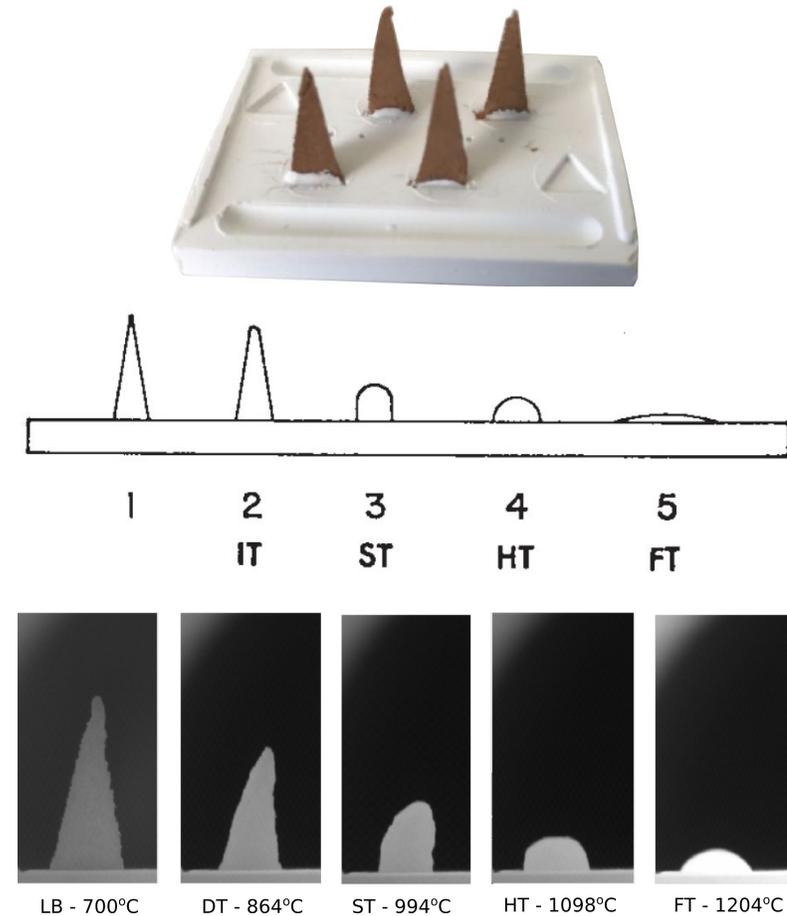
# Fusión de las cenizas



# Fusión de cenizas

Las cenizas de biomasa son un sistema **multicomponente** de material en polvo y no tiene un punto de fusión específico, por el contrario, su fusión ocurre en un amplio rango de temperaturas. Por lo tanto, para su análisis se determinan **cuatro temperaturas características**.

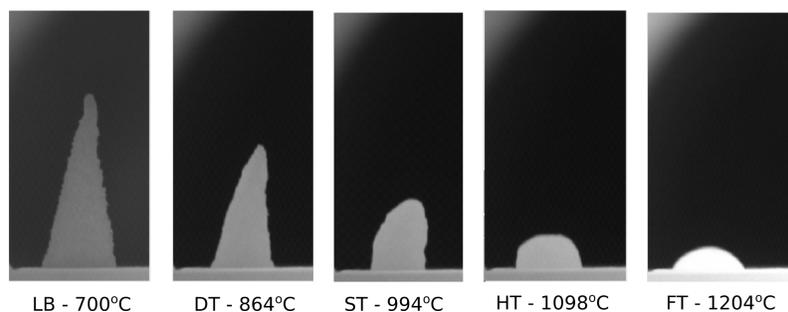
- DT, temperatura inicial de deformación, considerada como la temperatura de sinterización.
- ST, temperatura de esfera o de ablandamiento (*spherical o softening*).
- HT, temperatura hemisférica.
- FT, temperatura de fluidización (*fluid*).



# Fusión de cenizas

Ash melting temperature range for determining slagging tendency.

Slagging tendency	Range of Slagging temperature			References
	Low	Medium	High	
Deformation temperature(°C)	>1100	900–1100	<900	Garcia-Maraver et al [34]
Softening temperature(°C)	>1390	1250–1390	<1250	Chen et al [35]
Hemisphere temperature(°C)	>1400	1200–1400	<1200	Stanislav V. Vassilev etal [36]



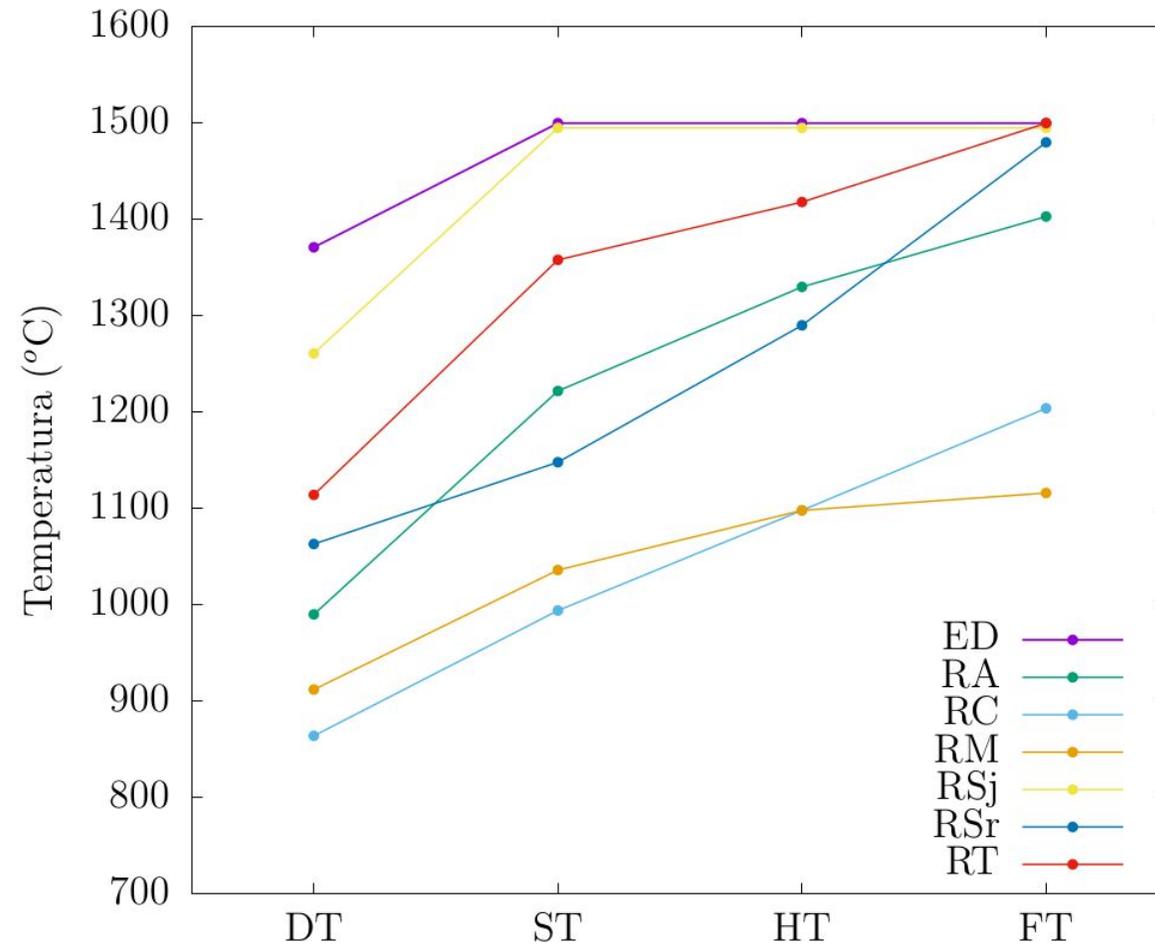
**Tabla 3.20:** Temperatura de fusión de las cenizas (DT, ST, HT y FT) e Índice de fusión de cenizas (AFI). Resultados en [°C]

Biomasa	DT	ST	HT	FT	AFI	Ref.
ED	1371	1500	1500	1500	1397	Este trabajo
RA	990	1222	1330	1403	1058	Este trabajo
RC	864	994	1098	1204	911	Este trabajo
RM	912	1036	1098	1116	949	Este trabajo
RSj	1261	1500	1500	1500	1309	Este trabajo
RSr	1063	1148	1290	1480	1108	Este trabajo
RT	1114	1358	1418	1500	1175	Este trabajo
<i>Eucalyptus</i>	1428	>1500	>1500	>1500		[72]
RA	991	1180	1266	1363		[52]
RC	879	-	1080	1172		[72]
RM	1126	-	1214	1221		[72]
RSj	879	-	1080	1172		[52]
RT	915	941	1111	1226		[52, 72]

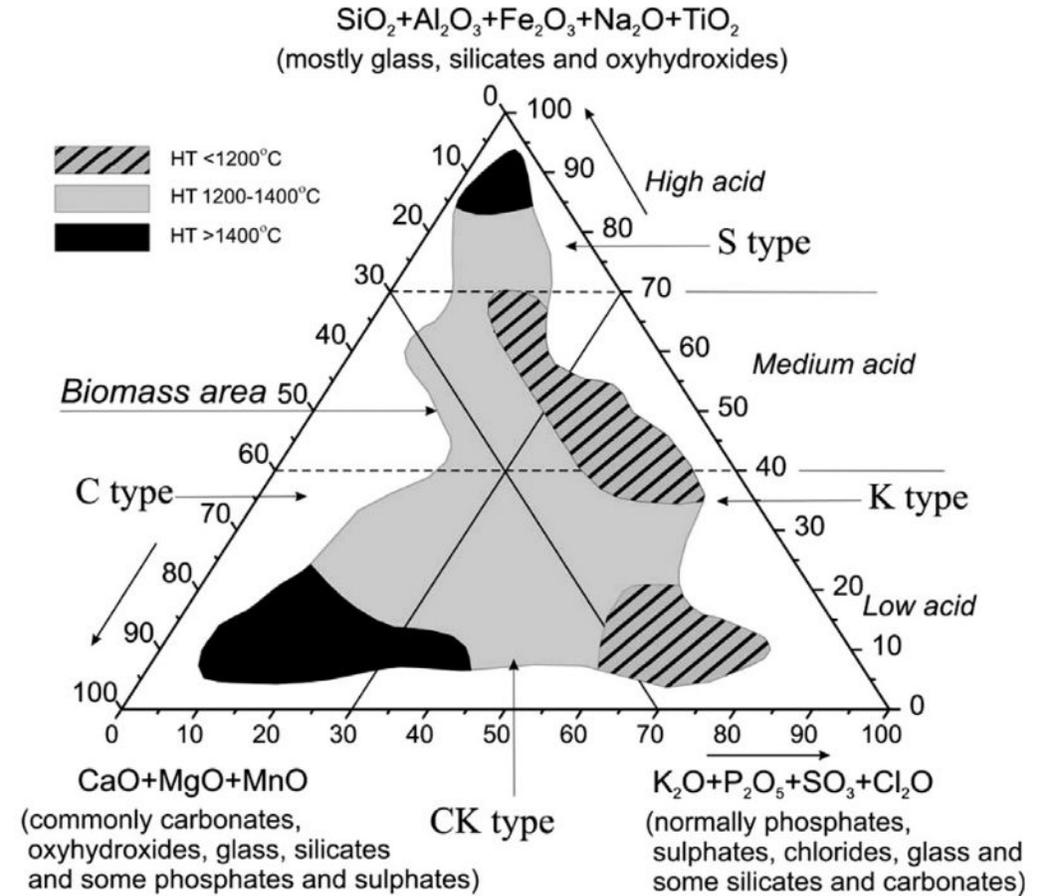
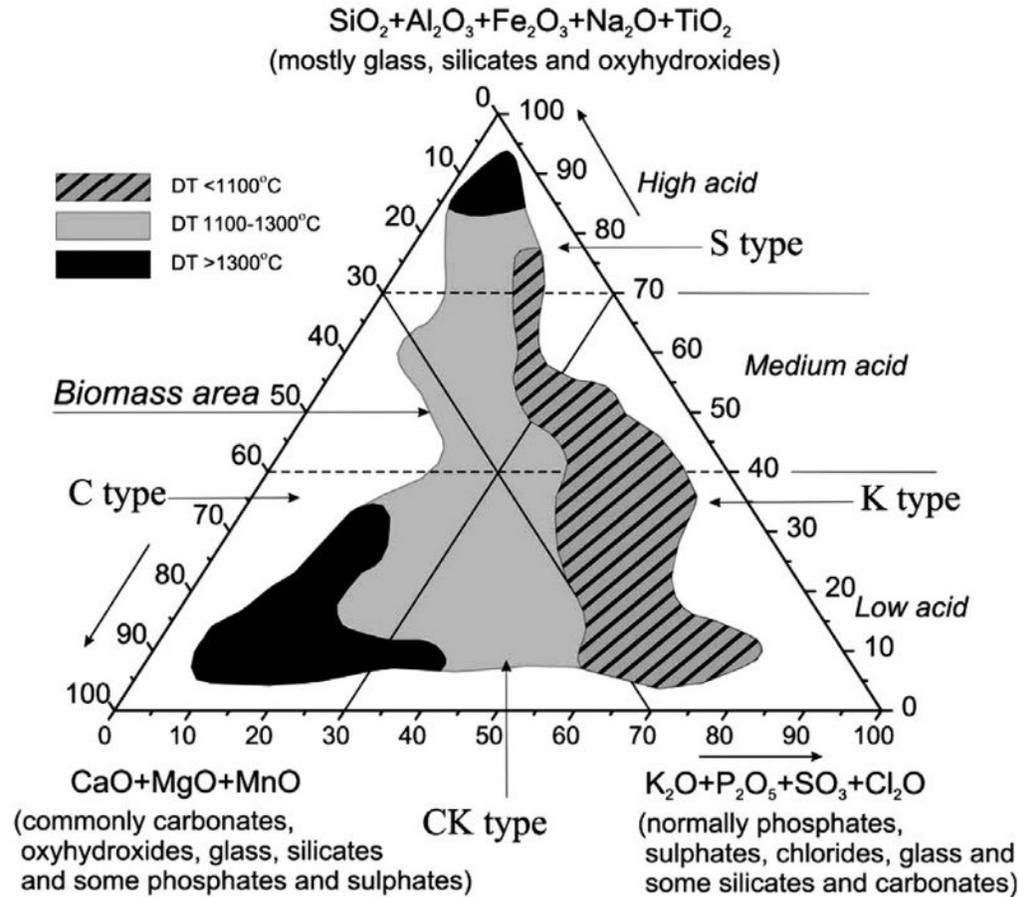
Tendencia a generar *slagging* según DT, ST y HT: **baja**, **media**, **alta**

Tendencia a generar *slagging* según AFI: **baja**, **media**, **alta** y **muy alta**

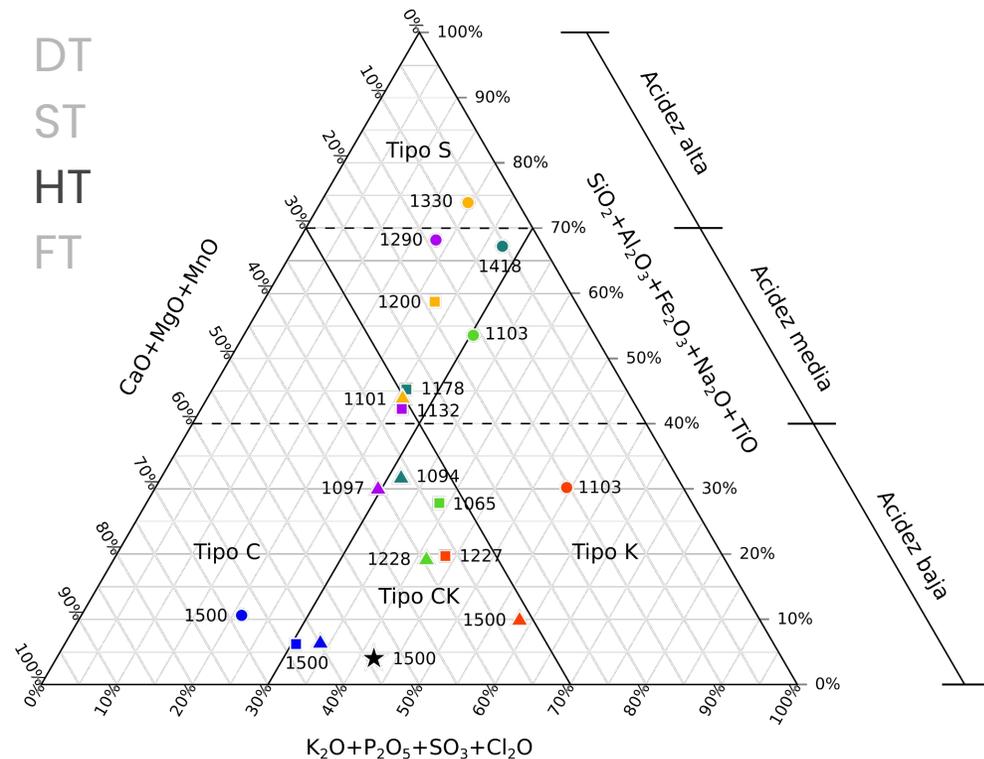
# Fusión de cenizas



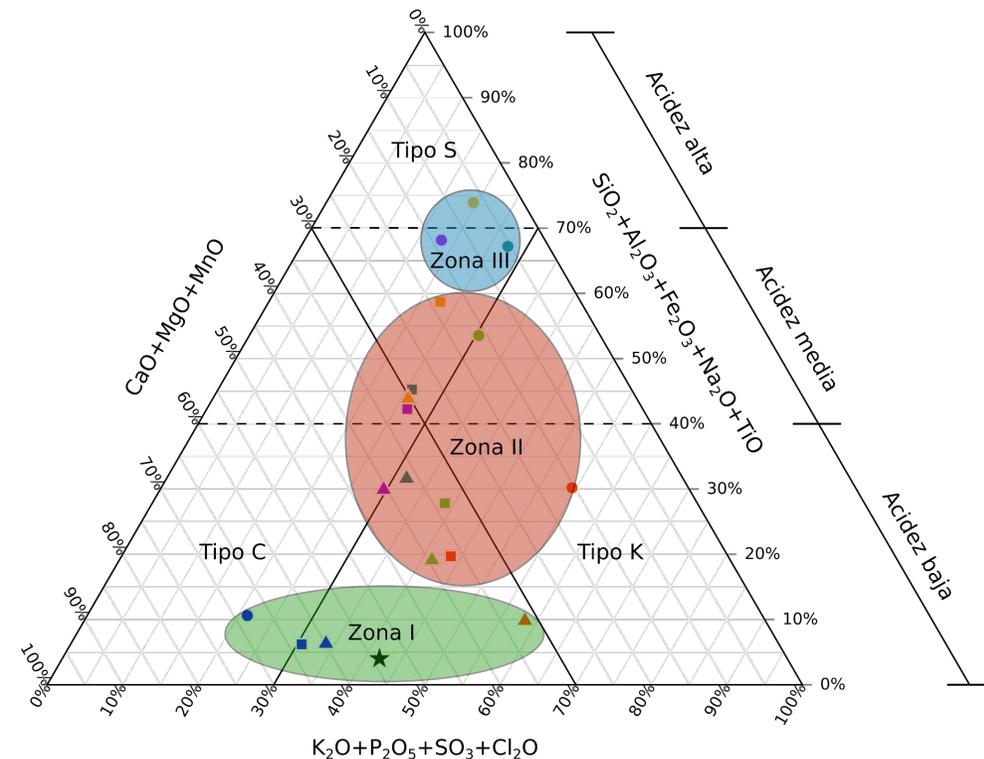
# Fusión de cenizas



# Fusión de cenizas



- RA (100)    ● RC (100)    ● RM (100)    ● RSj (100)    ● RSr (100)    ● RT (100)
- ED/RA (90/10)    ■ ED/RC (90/10)    ■ ED/RA (90/10)    ■ ED/RSj (90/10)    ■ ED/RSr (90/10)    ■ ED/RT (90/10)
- ▲ ED/RA (95/5)    ▲ ED/RC (95/5)    ▲ ED/RM (95/5)    ▲ ED/RSj (95/5)    ▲ ED/RSr (95/5)    ▲ ED/RT (95/5)
- ★ ED (100)



# Índices de predicción de fouling y slagging



# Índices de predicción de fouling y slagging

Índice alcalino  $AI [kg GJ^{-1}] = \frac{K_2O + Na_2O}{PCS}$

Relación base-ácido  $R_{B/A} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{\%(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)}$

Índice de Fouling  $Fu = R_{B/A}(K_2O + Na_2O)$

Conductividad térmica  $\lambda (W m^{-1} K^{-1}) = 0,773 \log(R_{B/A+P}) + 0,673$

Índices de viscosidad  $DP = \frac{\%(CaO + MgO)}{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}$

$$LF = \frac{\%(CaO + MgO)}{\%(Fe_2O_3)}$$

Fusión de cenizas  $AFI = \frac{4DT + HT}{5}$

Índice	Rango	Riesgo
<i>AI</i>	<0,17	Bajo
	0,17-0,34	Medio
	>0,34	Alto
<i>Fu</i>	<0,6	Bajo
	0,6-40	Medio
	>40	Alto
<i>DT</i> (°C)	>1100	Bajo
	900-1100	Medio
	<900	Alto
<i>ST</i> (°C)	>1390	Bajo
	1250-1390	Medio
	<1250	Alto
<i>HT</i> (°C)	>1400	Bajo
	1200-1400	Medio
	<1200	Alto
<i>AFI</i> (°C)	>1342	Bajo
	1232-1342	Medio
	1052-1232	Alto
	<1052	Muy Alto

# Índices de predicción de fouling y slagging

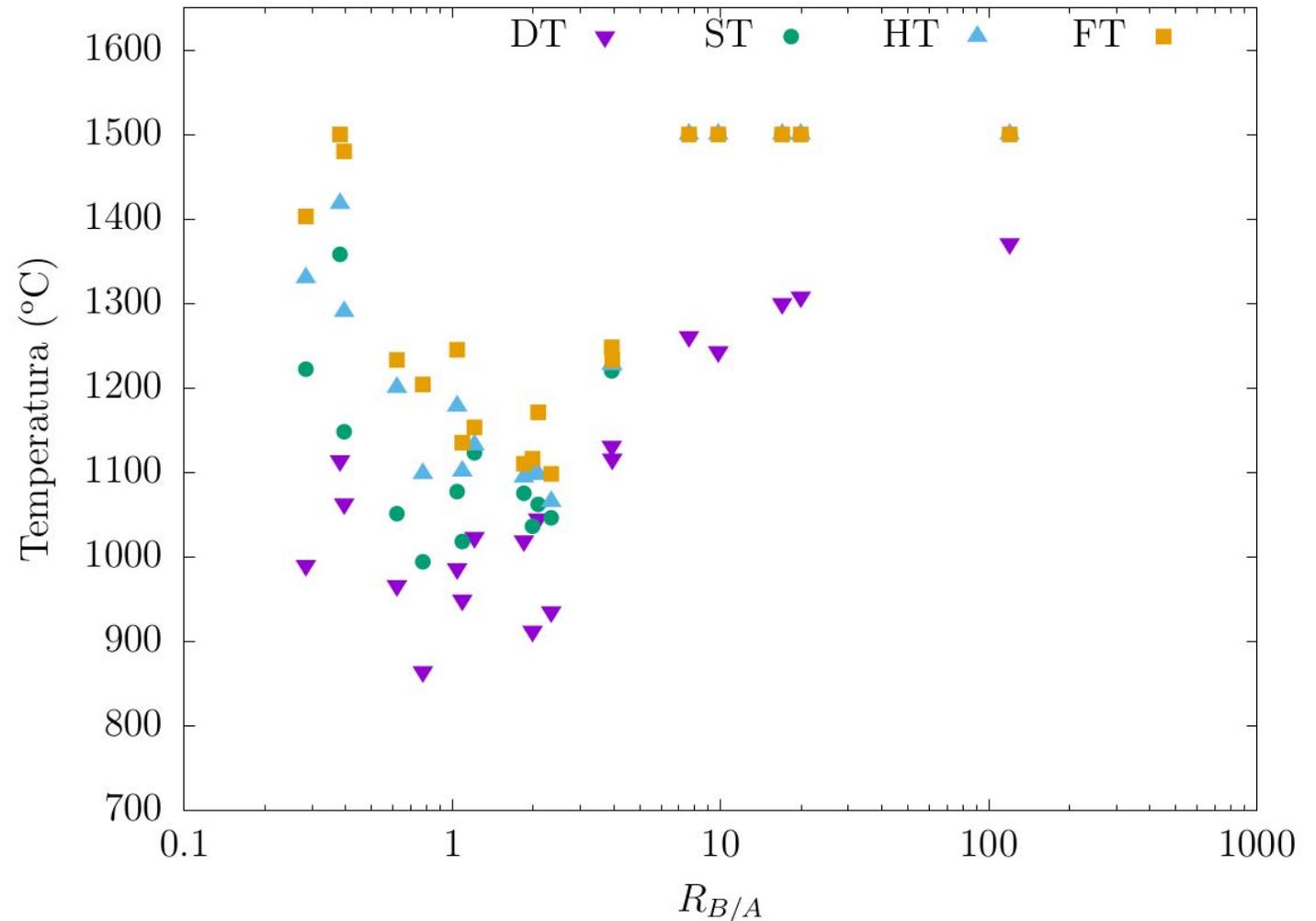
	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
$AI$ [kg GJ <sup>-1</sup> ]	0,04	1,64	0,82	0,83	0,25	0,43	0,87
$R_{B/A}$	120	0,28	0,78	2,0	7,6	0,39	0,38
$R_{B/A+P}$	140	0,31	0,84	2,3	8,1	0,43	0,40
$Fu$	35	0,04	0,19	0,82	0,72	0,05	0,08
$DP$	0,64	0,27	0,40	0,27	0,88	0,51	0,21
$\lambda$ [W(mK) <sup>-1</sup> ]	2,33	0,28	0,61	0,96	1,38	0,39	0,37

Índice	Rango	Riesgo
$AI$	<0,17	Bajo
	0,17-0,34	Medio
	>0,34	Alto
$Fu$	<0,6	Bajo
	0,6-40	Medio
	>40	Alto
$DT$ (°C)	>1100	Bajo
	900-1100	Medio
	<900	Alto
$ST$ (°C)	>1390	Bajo
	1250-1390	Medio
	<1250	Alto
$HT$ (°C)	>1400	Bajo
	1200-1400	Medio
	<1200	Alto
$AFI$ (°C)	>1342	Bajo
	1232-1342	Medio
	1052-1232	Alto
	<1052	Muy Alto

# Índices de predicción de fouling y slagging

Relación base-ácido

$$R_{B/A} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{\%(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)}$$



Muchas gracias



FACULTAD DE  
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

# Bibliografía

- Barbosa Cortez, L. A., Silva Lora, E. E., & Olivares-Gómez, E. (2008). Biomassa para energia. Editora da Unicamp.
- Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory (P. Basu, Ed.). Elsevier Inc.
- Bryś, A., Bryś, J., Ostrowska-Ligęza, E., Kaleta, A., Górnicki, K., Głowacki, S., & Koczoń, P. (2016). Wood biomass characterization by DSC or FT-IR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(1), 27–35. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5713-2>
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles Jr, T. R., & R., M. T. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, 17–46.
- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., & Bridgwater, A. v. (2017). Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>
- Chen, C., Bi, Y., Huang, Y., & Huang, H. (2021). Review on slagging evaluation methods of biomass fuel combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155(December 2020), 105082. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105082>
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles Jr, T. R., & R., M. T. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, 17–46.
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., S., H. M., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2262–2289.
- Pena Vergara, G. (2021.). Aprovechamiento energético de rastrojos en Uruguay. Tesis de doctorado. Universidad de la República (Uruguay). Facultad de Ingeniería.

# Bibliografía

- Pena-Vergara, G., Castro, L. R., Gasparetto, C. A., & Bizzo, W. A. (2022). Energy from planted forest and its residues characterization in Brazil. *Energy*, 239, 122243. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122243>
- PENA VERGARA, Gabriel. Caracterização e avaliação do potencial energético dos resíduos florestais da indústria de papel e celulose: Characterization and energy potential assessment of the forestry residues from the paper and pulp industry. 2014. 144 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica , Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1622812>.
- van Loo, S., & Koppejan., J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustión and Co-Firing*. Earthscan.
- Vassilev, S. v, Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913–933.
- Vassilev, S. v., Baxter, D., & Vassileva, C. G. (2014). An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel*, 117(PART A), 152–183. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.024>
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E. U., Ogada, T., & Siagi, Z. (2000). Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(1), 1–27. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(99\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(99)00005-2)